NOTICE

SUR LES

TRAVAUX ET TITRES SCIENTIFIQUES

DE

M. Charles MOUREU

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN
1907

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX ET TITRES SCIENTIFIQUES

DE

M. Charles MOUREU

INDEX

I

TRAVAUX ORIGINAUX

La plupart de mes recherches sont du domaine de la Chimie organique. Je me suis occupé de produits purement synthétiques possédant des fonctions variées, et aussi de substances naturelles, notamment de diverses essences végétales et d'un alcaloïde utilisé en thérapeutique, la spartéine.

J'ai effectué également quelques recherches de Chimie physique et de Chimie minérale.

J'ai fait enfin des travaux d'Hydrologie d'ordre général, portant sur un grand nombre de sources thermales.

Certaines recherches ont été poursuivies en même temps que d'autres toutes différentes. Je donnerai d'abord la liste chronologique de mes publications. J'exposerai ensuite sommairement les divers sujets que j'ai traités.

I

LISTE CHRONOLOGIQUE DES TRAVAUX ORIGINAUX[1]

1893

1. — Sur un nouveau mode de préparation de l'acide acrylique. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. IX, p. 386; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. II, p. 158.
2. — Chlorure et anhydride acrylique. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. IX, p. 413; *Annal. Ch. Phys.*, *loc. cit.*, p. 161.

(1) *Abréviations* : *C. R.*, pour *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*; *Bull. Soc. chim.*, pour *Bulletin de la Société chimique de Paris*; *Annal. Ch. Phys.*, pour *Annales de Chimie et de Physique*; *J. Pharm. Ch.*, pour *Journal de Pharmacie et de Chimie*.

3. — Action du chlorure d'acryle sur les alcools et les phénols. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. IX, p. 415; *Annal. Ch. Phys.*, *loc. cit.*, p. 169.
4. — Acrylamide. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. IX, p. 417; *Annal. Ch. Phys.*, *loc. cit.*, p. 175.
5. — Sur quelques acrylamides substituées. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. IX, p. 419; *Annal. Ch. Phys.*, *loc. cit.*, p. 178.
6. — Nitrile acrylique. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. IX, p. 424; *Annal. Ch. Phys.*, *loc. cit.*, p. 187.
7. — Sur quelques acétones dérivées de l'acide acrylique. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. IX, p. 568; *Annal. Ch. Phys.*, *loc. cit.*, p. 193.

1894

8. — Action du chlorure de thionyle sur quelques composés minéraux et organiques. — *C. R.*, t. CXIX, p. 337; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XI, p. 767, 1066 et 1067.
9. — Mode de formation de la cyanamide. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XI, p. 1068.

1895

10. — Synthèse du méthyleugénol. Constitution de l'eugénol. — *C. R.*, t. CXXI, p. 721; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XV, p. 651; *Annal. Chim. Phys.*, [7], t. IX.
11. — Sur la présence de l'argon et de l'hélium dans une source d'azote naturelle. — *C. R.*, t. CXXI, p. 819.

1896

12. — Sur la vératrylamine. — *C. R.*, t. CXXII, p. 477; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XV, p. 646; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 77.
13. — Sur la méthylène-pyrocatéchine. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XV, p. 654.
14. — Safrol et isosafrol. Synthèse de l'isosafrol. — *C. R.*, t. CXXII, p. 792; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XV, p. 656; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. IX.
15. — Sur deux isomères de l'anéthol. — *C. R.*, t. CXXII; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XV, p. 1021; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. IX.
16. — Action de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène et sur la mousse de platine (en collaboration avec M. Moissan). — *C. R.*, t. CXXII.
17. — Déméthylation de l'eugénol par l'acide bromhydrique. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XV, p. 983.

1897

18. — Anéthol et homologues de l'anéthol (en collaboration avec M. Chauvet). — *C. R.*, t. CXXIV, p. 404; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XVII, p. 411; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. IX.

19. — Sur le campbre monobromé. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XVII, p. 552.
20. — Sur la vératryléne-diamine. — *C. R.*, t. CXXV, p. 31; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XVII, p. 816; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. VIII, p. 83.

1898

21. — Ethane-pyrocatéchine et dérivés. — *C. R.*, t. CXXV, p. 1426; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XIX, p. 507; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 21.
22. — Sur la glyoxaldipyrocatéchine. — *C. R.*, t. CXXVII, 275; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXI, p 69; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 105.
23. — Sur l'hydrolyse de la glyoxaldipyrocatéchine. — *C. B.*, t. CXXVII, p. 276; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXI, p. 101; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 107.
24. — Sur l'aldéhyde glyoxalmonopyrocatéchine. — *C. R.*, t. CXXVII, p. 324; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXI, p. 106; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 113.
25. — Sur quelques acétals de la pyrocatéchine. — *C. R.*, t. CXXVII; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XIX, p. 761; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 115.

1899

26. — Action du bibromure d'acétyléne sur la pyrocatéchine en présence des alcalis. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXI, p. 99; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 102.
27. — Sur l'acide orthoxyphénoxyacétique et sur l'acide phéne-orthodioxyacétique. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXI, p. 107; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 115.
28. — Sur l'orthoxyphénoxyacétone. — *C. R.*, t. CXXVIII, p. 433; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXI, p. 291; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 122.
29. — Sur l'éthéne-pyrocatéchine. — *C. R.*, t. CXXIII, p. 559; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXI, p. 294; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 130.
30. — Sur la préparation de l'aldéhyde orthoxyphénoxyacétique. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXI, p. 297; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. 297; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 131.
31. — Sur la méthylétbéne pyrocatéchine. — *C. R.*, t. CXXVIII, p. 679; *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 298; *Annal. Ch. Phys.*, [7], t. XVIII, p. 134.

1900

32. — Sur l'acétylphénylacétyléne et le benzoylphénylacétyléne (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXX, p. 1259; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXV, p. 312.
33. — Préparation du phénylacétyléne (en collaboration avec M. Delange). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXV, p. 309.
34. — Sur deux acétones à fonction acétylénique, l'acétylœnanthylidéne et le benzoylœnanthylidène. Transformation en dicétones-β par hydratation (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXXI, p. 710; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXV, p. 304.
35. — Action de la semi-carbazide sur le benzoylœnanthylidéne; phénylamylpyrazol et hydrazodicarbonamide (en collaboration avec M. Delange). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXV, p. 307.

36. — Sur le dédoublement par les alcalis des acétones à fonction acétylénique (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXXI, p. 800; *Bull. Soc., chim.*, [3], t. XXV, p. 418.

1901

37. — Action du cyanogène et du bromure de cyanogène sur le phénylacétylure de sodium. Synthèse du nitrile phénylpropiolique (en collaboration avec M. Delange). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXV, p 99.

38. — Nouvelles réactions des composés organo-magnésiens. — *C. R.*, t. CXXXII, p. 837.

39. — Sur deux nouveaux acides acétyléniques. Synthèse des acides caprylique et pélargonique (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXXII, p. 988; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXIX, p. 663.

40. — Sur l'hydratation de l'acide amylpropiolique; acide caproylacétique (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXXII, p. 1121; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXIX, 669.

41. — Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec l'aldéhyde formique. Méthode générale de synthèse d'alcools primaires acétyléniques (en collaboration avec M. Desmots). — *C. R.*, t. CXXXII, p. 1223; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXVII, p. 360.

42. — Méthode de synthèse d'aldéhydes acétyléniques (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXXIII, p. 405; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXVII, p. 374.

1902

43. — Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec les éthers-sels. Méthode générale de synthèse d'acétones acétyléniques et d'éthers β-cétoniques (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXXIV, p. 45; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXVII, 374.

44. — Sur le dédoublement des aldéhydes acétyléniques par les alcalis (en collaboration avec M. Delange). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXVII, p. 377.

45. — Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec les aldéhydes. Méthode générale de synthèse d'alcools secondaires à fonction acétylénique (en collaboration avec M. Desmots). — *C. R.*, t. CXXXIV, p. 355; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXVII, p. 360.

46. — Sur quelques sources de gaz minérales. — *C. R.*, t. CXXXV, p. 1335; *Annales de la Société d'Hydrologie médicale de Paris*, 1903.

1903

47. — Sur quelques nouveaux acides acétyléniques (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXXVI, p. 552; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXIX, p. 648.

48. — Sur l'hydratation des acides acétyléniques. Nouvelle méthode de synthèse des acides et des éthers β-cétoniques non substitués (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXXVI, p. 753; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXIX, p. 666.

49. — Sur un nouvel acide gras : l'acide γγγ triméthylbutyrique (en collaboration avec M. Delange). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXIX, p. 665.

50. — Sur le dédoublement des acides acétyléniques par les alcalis (en collaboration avec M. Delange). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXIX, p. 672.

51. — Observations générales sur les acides acétyléniques (en collaboration avec M. Delange). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXIX, p. 676.

52. — Sur les éthers amylchloracryliques (en collaboration avec M. Delange.) — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXIX, p. 677.

53. — Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse des pyrazols (en collaboration avec M. Brachin). — *C. R.*, t. CXXXVI, p. 1262; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXI, p. 170.

54. — Sur la spartéine. Caractères généraux; action de quelques réducteurs (en collaboration avec M. Valeur). — *C. R.*, t. CXXXVII, p. 194; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXIX, p. 1135; *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XVIII, p. 503.

55. — Sur le sulfate de spartéine. Composition; dosage volumétrique (en collaboration avec M. Valeur). — *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XVIII, p. 545.

56. — Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools. Synthèse d'éthers β-acétaliques. — *C. R.*, t. CXXXVII, p. 259; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXI, p. 493.

57. — Sur les acétones acétyléniques. Nouvelle méthode de synthèse des isoxazols (en collaboration avec M. Brachin). — *C. R.*, t. CXXXVII, p. 795; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXI, p. 343.

1904

58. — Sur le dédoublement des éthers β-acétaliques par la chaleur. Méthode générale de synthèse d'éthers acryliques β-oxyalcoylés. — *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 206; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXI, p. 509.

59. — Acides et carbures éthyléniques oxyalcoylés. — *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 286; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXI, p. 517 et 521.

60. — Sur la condensation des carbures acétyléniques avec les alcools. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXI, p. 525.

61. — Aldéhydes acétyléniques. Nouvelle méthode de préparation. Action de l'hydroxylamine (en collaboration avec M. Delange). — *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 1339; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXI, p. 1327 et 1334.

62. — Ethers-oxydes d'alcools primaires acétyléniques (en collaboration avec M. Delange). — *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XX, p. 85.

63. — Aldéhydes acétyléniques. Action de la semi-carbazide (en collaboration avec M. Delange). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXI, p. 1336.

64. — Condensation des acétones acétyléniques avec les alcools et les phénols (en collaboration avec M. Brachin). — *C. R.*, t. CXXXIX, p. 208; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXIII, p. 131.

65. — Acétones éthyléniques oxyalcoylées et oxyphénolées. Action de l'hydroxylamine et de l'hydrazine (en collaboration avec M. Brachin). — *C. R.*, t. CXXXIX, p. 294; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXIII, p. 142 et 146.

66. — Sur la composition chimique des mélanges gazeux radio-actifs qui se dégagent de l'eau de quelques sources thermales. Présence de l'hélium. — *C. R.*, t. CXXXIX, p. 852.

1905

67. — Nouvelles expériences sur les alcools acétyléniques. — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXIII, p. 151.
68. — Action de l'éther orthoformique sur l'acétylène dibromomagnésien : acétylène-diacétal. — *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XXI, p. 419.
69. — Sur la spartéine (en collaboration avec M. Valeur). — *Bull. Soc. chim.*, [7], t. XXXIII, p. 1234.
70. — Sur la spartéine. Action de l'iodure de méthyle. Iodométhylates α et α' (en collaboration avec M. Valeur). — *C. R.*, t. CXL, p. 1601; *Bull. Soc. chim.*, [3], p. 1238, *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XXII, p. 481.
71. — Sur la spartéine. Iodhydrates et iodhydrates d'iodométhylates α et α' (en collaboration avec M. Valeur). — *Bull. Soc., chim.*, [3], t. XXXIII, p. 1245; *J. Pharm., Ch.*, [6], t. XXII, p. 484.
72. — Sur la spartéine. Action de la chaleur sur les iodhydrates d'iodométhylates α et α' (en collaboration avec M. Valeur). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXIII, p. 1253; *C. R.*, t. CXL, p. 1645; *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XXII. p. 485.
73. — Sur la spartéine. Action de l'iodure d'éthyle; iodoéthylates α et α' (en collaboration avec M. Valeur). — *C. R.*, t. CXLI, p. 49; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXIII, p. 1256; *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XXII, p. 485.
74. — Sur la spartéine. Iodhydrates d'iodoéthylates (en collaboration avec M. Valeur). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXIII, p. 1262.
75. — Sur la spartéine. Action de l'iodure d'éthyle sur l'iodométhylate α, et de l'iodure de méthyle sur l'iodoéthylate α (en collaboration avec M. Valeur). — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXIII, p. 1265.
76. — Sur la spartéine. Hydrates de méthyl-, diméthyl- et triméthylspartéinium (en collaboration avec M. Valeur). — *C. R.*, t. CXLI, p. 261; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXIII, p. 1267; *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XXII, p. 529.
77. — Sur la constitution de la spartéine. — *C. R.*, t. CXLI, p. 328; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXIII, p. 1275; *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XXII, p. 531.
78. — Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénique. — *C. R.*, t. CXLI, p. 892; *Ann. Ch. Phys.*, [8], t. VII.

1906

79. — Sur la détermination des gaz rares dans les mélanges gazeux naturels. — *C. R.*, t. CXLII, p. 44; *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XXIV, p. 337.
80. — Amides et nitriles acétyléniques (en collaboration avec M. Lazennec). — *C. R.*, t. CXLII, p. 211; *Bull. Soc. chim.*, [3), t. XXXV, p. 520.
81. — Condensation des nitriles acétyléniques avec les alcools. Méthode générale de synthèse des nitriles acryliques β-substitués β-oxyalcoylés (en collaboration avec M. Lazennec). — *C. R.*, t. CXLII, p. 338; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXV, p. 527.

82\. — Condensation des nitriles acétyléniques avec les phénols. Méthode générale de synthèse des nitriles acryliques β-oxyphénolés β-substitués (en collaboration avec M. Lazennec). — *C. R.*, t. CXLII, p. 450; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXV, p. 532.

83\. — Condensation des amides acétyléniques avec les phénols. Méthode générale de synthèse d'amides acryliques β-substituées β-oxyphénolées (en collaboration avec M. Lazennec). — *C. R.*, t. CXLII, p. 894; *Bull. Soc. chim.*, (3], t. XXXV, p. 536.

84\. — Sur les gaz des sources thermales. Détermination des gaz rares. Présence générale de l'argon et de l'hélium. — *C. R.*, t. CXLII, p. 1155; *J. Pharm. Ch.*, [6], t. XXIV, p. 337.

85\. — Recherches sur les pyrazolones. Nouvelles méthodes de synthèse des pyrazolones (en collaboration avec M. Lazennec). — *C. R.*, t. CXLII, p. 1534; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXV, p. 843.

86\. — Sur la présence du néon parmi les gaz de quelques sources thermales (en collaboration avec M. Biquard). — *C. R.*, t. CXLIII, p. 180.

87\. — Condensation des nitriles acétyléniques avec les amines. Méthode générale de synthèse de nitriles acryliques β-substitués β-aminosubstitués (en collaboration avec M. Lazennec). — *C. R*, t. CXLIII, p. 553; *Bull. Soc. chim.*, [3], t XXXV, p. 1179.

88\. — Sur les produits de condensation des éthers acétyléniques avec les amines. Nouvelle méthode générale de passage des éthers acétyléniques aux éthers β-cétoniques (en collaboration avec M. Lazennec). — *C. R.*, t. CXLIII, p. 596; *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXXV, p. 1190.

89\. — Sur le fractionnement des gaz rares des sources thermales. Proportions d'hélium (en collaboration avec M. Biquard). — *C. R.*, t. CXLIII, p. 795.

90\. — Condensation des nitriles acétyléniques avec les hydrazines. Méthode générale de synthèse des pyrazolonimines (en collaboration avec M. Lazennec). — *C. R.*, t. CXLIII, 31 décembre 1906.

II

EXPOSÉ SOMMAIRE DES TRAVAUX ORIGINAUX

I. — RECHERCHES SUR L'ACIDE ACRYLIQUE

(*Thèse de Doctorat ès Sciences*).

L'acide acrylique $CH^2 : CH.CO^2H$ est le plus simple des acides non saturés de la série grasse. Quand j'entrepris son étude, en 1889, en vue d'une thèse de doctorat ès sciences, on ne connaissait guère, en fait de dérivés, que quelques sels et quelques éthers. Pourtant, la présence côte à côte d'une liaison éthylénique et d'une fonction acide devrait imprimer à la molécule des allures spéciales, qu'il était intéressant de déterminer.

Frappé de cette lacune dans la littérature chimique, je ne tardai pas à me l'expliquer : je m'aperçus que l'acide acrylique n'avait pu être obtenu que par des procédés longs, pénibles et onéreux. Il fallait donc tout d'abord rechercher un procédé de préparation avantageux.

Après un grand nombre d'essais infructueux, j'ai trouvé une méthode entièrement nouvelle et très satisfaisante, pouvant même, à l'occasion, se prêter à des applications industrielles, comme on le verra plus loin.

Le premier pas était franchi. J'ai pu alors préparer les dérivés les plus importants de l'acide acrylique.

I. — Nouveau procédé de préparation de l'acide acrylique.

M'appuyant sur les travaux de Fittig et quelques autres savants relatifs aux acides halogénés, je supposai avec raison que l'acide β-chloropropionique $CH^2Cl.CH^2.CO^2H$ perdrait les éléments de l'acide chlorhydrique sous l'action des alcalis, et donnerait ainsi l'acide acrylique $CH^2 : CH.CO^2H$. Il fallait donc préparer tout d'abord ce composé, dont Krestownikow avait obtenu de petites quantités en oxydant le chlorhydrate d'acroléine $CH^2Cl.CH^2.CHO$.

Mon ami M. Darzens, travaillant dans une direction complétement différente, ayant eu besoin, au même moment, d'acide β-chloropropionique, nous avons recherché ensemble le moyen d'obtenir ce corps pratiquement. Voici, après plusieurs essais, le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés.

Préparation de l'acide chloropropionique. — On prépare d'abord l'acroléine $CH^2 : CH.CHO$. Le jour même, on la sature, en refroidissant, de gaz HCl, ce qui donne le polymére solide $(C^3H^5ClO)^n$. Ce dernier, oxydé par l'acide nitrique fumant, qui l'attaque avec violence, fournit l'acide $CH^2Cl.CH^2.CO^2H$.

Préparation de l'acide acrylique. — On chauffe pendant quelques heures, à reflux, une molécule d'acide halogéné avec une solution aqueuse renfermant un peu plus de deux molécules de potasse ou de soude. Après refroidissement de la liqueur, on ajoute de l'acide sulfurique dilué en quantité exactement calculée, et on entraîne l'acide acrylique à la vapeur d'eau. L'entraînement est assez lent, mais le liquide recueilli est une solution aqueuse pure d'acide acrylique.

Si l'on considère le rendement à partir de l'acroléine, on trouve que 100 grammes d'acroléine donnent 75 grammes d'acide acrylique.

II. — Chlorure d'acryle et anhydride acrylique.

a) Le chlorure d'acryle $CH^2 : CH.COCl$ est le premier représentant des chlorures d'acides monobasiques non saturés de la série grasse.

Il s'obtient facilement en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'acrylate de sodium.

Le chlorure d'acryle est un liquide dont la vapeur irrite les yeux avec une extraordinaire intensité.

Outre les caractères généraux des chlorures d'acide ordinaires, il possède la propriété de fixer directement 2 at. de brome, pour donner le chlorure de dibromopropionyle $CH^2Br.CHBr.COCl$, que l'action de l'eau décompose lentement à froid, et rapidement à chaud, en acide chlorhydrique et acide αβ-dibromopropionique $CH^2Br.CHBr.CO^2H$.

Le chlorure d'acryle, liquide incolore et mobile, se polymérise spontanément, avec le temps, en une masse blanche amorphe.

b) Le chlorure d'acryle réagit sur l'acrylate de sodium, molécule à molécule, en donnant l'anhydride acrylique $CH^2 : CH.CO.O.CO.CH : CH^2$. Celui-ci fixe directement 4 at. de brome.

L'anhydride acrylique est le plus simple des anhydrides d'acides non saturés. J'ai observé qu'il n'était pas susceptible de se conserver longtemps : liquide incolore, il s'épaissit peu à peu, et n'est plus, aprés quelque temps, qu'une masse blanche solide.

III. — Action des alcools et des phénols sur le chlorure d'acryle.

Un procédé classique de préparation des éthers-sels consiste à faire réagir les chlorures d'acides sur les alcools ou les phénols :

Avec le chlorure d'acryle, l'acide chlorhydrique qui devrait être mis en liberté dans

la réaction ne se dégage pas; il se fixe, au fur et à mesure de sa production, sur l'éther acrylique formé en saturant la liaison éthylénique.

J'ai démontré que, dans les éthers ainsi obtenus, le chlore se trouve en position β par rapport au carboxyle. Je les ai comparés, à cet effet, avec les éthers de l'acide β-chloropropionique préparés par éthérification directe, et j'ai trouvé les deux séries de corps identiques. L'action du chlorure d'acryle sur les alcools et les phénols se traduit donc par l'équation suivante :

$$CH^2 : CH.COCl + R.OH = CH^2Cl.CH^2CO^2R.$$

Ces expériences montrent la facilité avec laquelle la molécule acrylique fixe les éléments de l'acide chlorhydrique pour se saturer, et il est remarquable de voir le chlore se placer toujours et exclusivement dans la position β. Chose curieuse, je n'ai pu réussir, ni à chaud ni à froid, à faire absorber le gaz chlorhydrique par le chlorure d'acryle lui-même.

IV. — Composés azotés dérivés de l'acide acrylique.

a) En saturant de gaz ammoniac une solution benzénique de chlorure d'acryle, j'ai obtenu l'acrylamide $CH^2 : CH.CONH^2$, qui est la plus simple des amides non saturées.

L'action de la chaleur sur l'acrylamide est très remarquable. Si on la chauffe progressivement, elle fond d'abord à 85° ; à 150°, elle s'altère avec élimination de traces de vapeurs alcalines ; à 150°-155°, le liquide se solidifie brusquement. Le produit qui a pris naissance, avec une perte de poids insignifiante, a un aspect corné ; il est dur, difficile à pulvériser, et totalement insoluble dans les solvants neutres ordinaires, ainsi que dans l'acide chlorhydrique et les lessives alcalines, qui ne l'attaquent pas même à l'ébullition. Je suppose que le produit en question est un polymère très élevé de l'acrylamide.

L'acrylamide fixe facilement, en solution chloroformique, 2 at. de brome, en donnant la dibromopropionamide $CH^2Br.CHBr.CONH^2$.

En faisant réagir sur le chlorure d'acryle la méthylamine, l'éthylamine, l'aniline, la paratoluidine, l'orthotoluidine, la méthylaniline et l'orthoaminophénol, j'ai obtenu les acrylamides substituées correspondantes $CH^2 : CH.CONHR$ à l'état de pureté.

b) J'ai préparé, en déshydratant l'acrylamide par l'anhydride phosphorique, le nitrile acrylique ou cyanure de vinyle $CH^2 : CH.CN$, qui est le plus simple des nitriles non saturés. Je l'ai également obtenu en déshydratant le nitrile hydracrylique $CH^2OH.CH^2.CN$. Chose curieuse, son point d'ébullition (78°) est inférieur à celui du nitrile acétique (84°), lequel renferme pourtant 1 at. de carbone de plus.

Le nitrile acrylique fixe directement 2 at. de brome en donnant le nitrile $\alpha\beta$-dibromopropionique $CH^2Br.CHBr.CN$.

V. — Acétones dérivées de l'acide acrylique.

a) La distillation sèche de l'acrylate de calcium ne donne pas d'acétone, comme les autres sels organiques de calcium ; et la distillation sèche d'un mélange équimoléculaire d'acrylate et de formiate de calcium ne m'a fourni que des traces d'acroléine.

Le procédé classique de préparation des acétones qui consiste à traiter les chlorures d'acides par les radicaux organo-zinciques ne peut être appliqué au chlorure d'acryle : la réaction se fait avec énergie ; mais l'acétone produite est totalement résinifiée aussitôt.

b) Seule la méthode au chlorure d'aluminium de Friedel et Crafts m'a donné des résultats positifs.

En faisant réagir le chlorure d'acryle sur la benzéne en présence de chlorure d'aluminium, j'ai obtenu la phénylvinylcétone $C^6H^5.CO.CH:CH^2$. C'est la plus simple des acétones non saturées de la série aromatique, et la première qui ait été préparée du type $CH^2:CH.CO.R$; elle est isomérique avec l'aldéhyle cinnamique $C^6H^5.CH:CH.CHO$.

La phénylvinylcétone fixe directement 2 at. de brome. J'ai observé qu'elle s'unit au bisulfite de soude en donnant une combinaison cristallisée, facilement décomposable par les carbonates alcalins. Cette propriété lui vient sans doute de ce qu'elle posséde une double liaison : les acétones saturées de la série aromatique, en effet, ne se combinent pas aux bisulfites alcalins.

La phénylvinylcétone fournit, avec la phénylhydrazine, une combinaison nettement définie, peu stable.

c) Avec le paraxyléne, le chlorure d'acryle donne de même une acétone non saturée, la paraxylylvinylcétone :

$$\left.\begin{matrix}(1)\ CH^3\\(4)\ CH^3\end{matrix}\right> C^6H^3\,(2).CO.CH:CH^2,$$

dont j'ai préparé la combinaison hydrazinique.

Il se forme en outre, dans la réaction, une quantité notable d'une autre acétone, laquelle est saturée, et renferme deux résidus de paraxylène. Cette acétone prend naissance grâce à la fixation de HCl sur l'acétone non saturée, le dérivé chloré ainsi formé fonctionnant dés lors comme chlorure alcoolique en présence du chlorure d'aluminium et de paraxylène en excès. La formule suivante, que j'ai contrôlée par une détermination cryoscopique et par la formation d'une oxime sous l'action de l'hydroxylamine, représente sa constitution :

$$\left.\begin{matrix}(1)\ CH^3\\(2)\ CH^3\end{matrix}\right> C^6H^3\,(2).CO.CH^2.CH^2\,(2).C^6H^3 \left<\begin{matrix}CH^3\ (1)\\CH^3\ (4)\end{matrix}\right..$$

Ces recherches ont été exposées en détail dans un mémoire d'ensemble publié aux *Annales de Chimie et de Physique* en 1894.

II. — RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

Je comprends, sous le titre *Composés acétyléniques*, tous les corps qui, comme l'acétylène $HC \equiv CH$, possédent dans leur molécule une triple liaison entre deux atomes de carbone ($- C \equiv C -$), qu'on appelle liaison acétylénique. Leur fonction commune est caractérisée par un certain nombre de réactions, telles que la fixation directe de quatre atomes d'hydrogène ou d'élément halogène, et la fixation d'eau, par voie directe ou détournée, avec formation de composés à fonction cétonique ($- CO - CH^2 -$), grâce à l'ouverture de la triple liaison.

Avant mes recherches, la Chimie des composés acétyléniques, dont la clé de voûte reste toujours la mémorable synthèse de l'acétylène par Marcellin Berthelot (1863), était relativement peu étendue, en raison des difficultés spéciales que présente leur étude.

Pressentant tout le parti à tirer de ces corps au double point de vue théorique et pratique, j'ai entrepris en 1899 une étude méthodique du sujet.

J'ai exécuté ces expériences seul ou en collaboration avec mes élèves : MM. Delange, Desmots, Brachin et Lazennec. Sans parler d'une multitude d'observations intéressantes dont ils ont été l'occasion, elles m'ont conduit à la découverte d'une longue série de réactions générales, permettant de préparer de nombreuses familles de corps organiques, dont la plupart étaient auparavant inconnues ou peu connues : alcools acétyléniques, aldéhydes acétyléniques, acétones acétyléniques, dicétones-β, éthers-β cétoniques, nitriles β-cétoniques, éthers β-acétaliques, éthers acryliques oxyalcoylés, carbures éthyléniques oxyalcoylés, acétones éthyléniques oxyalcoylées et oxyphénolées, nitriles et amides éthyléniques oxyalcoylés et oxyphénolés, nitriles éthyléniques aminosubstitués, pyrazols, isoxazols, etc.

Grâce à mes recherches, tout un chapitre presque entièrement nouveau de la Chimie organique se trouve constitué, où apparait, avec un relief saisissant, la merveilleuse fécondité de réactions propres aux substances à triples liaisons entre atomes de carbone.

Les composés acétyléniques se divisent naturellement en deux familles, suivant que l'un des deux atomes de carbone intéressés porte ou ne porte pas un atome d'hydrogène, lequel est toujours, le cas échéant, remplaçable par des métaux (hydrogène typique). Les premiers, dérivés *monosubstitués* de l'acétylène, répondent à la formule générale $R.C \equiv CH$; on les désigne habituellement sous le nom de composés *acétyléniques vrais*. Les seconds sont des dérivés *bisubstitués*, qu'on représente par le schéma $R.C \equiv C.R'$.

Par leurs dérivés métalliques, auxquels j'appliquerai le terme générique de composés *acétyléno-métalliques*, les acétyléniques vrais $R.C \equiv CH$ présentent, sous le rapport de la synthèse, un intérêt primordial. Leur extrême activité chimique, en effet, les rend aptes aux réactions les plus variées, comme on le verra dans la suite.

D'autre part, on observe souvent, chez les composés acétyléniques, des dédouble-

ments très nets sous l'action de certains réactifs, avec scission de la molécule à l'endroit même ou à côté de la triple liaison.

Ces considérations préalables vont servir de base à la division de mes études en trois chapitres :

1° J'exposerai d'abord les réactions où la fonction acétylénique est respectée, sans dédoublement de la molécule;

2° Je passerai ensuite en revue celles où la fonction acétylénique est attaquée, sans dédoublement de la molécule;

3° Le troisième chapitre sera consacré à l'exposé des réactions de dédoublement, avec ou sans persistance de la fonction acétylénique.

I. — Réactions où la fonction acétylénique est respectée, sans dédoublement de la molécule.

Nitriles acétyléniques.

L'action du cyanogène sur le phénylacétylure de sodium conduit à la synthèse directe du nitrile phénylpropiolique (Ch. Moureu et R. Delange) :

$$\underset{\text{Phénylacétylure de sodium.}}{C^6H^5.C \equiv C\boxed{Na + CN}}\underset{\text{Cyanogène.}}{.CN} = NaCN + \underset{\text{Nitrile phénylpropiolique.}}{C^6H^5.C \equiv C.CN.}$$

Il n'est pas douteux que cette réaction, qui n'a pas encore été étendue à d'autres cas, ne soit susceptible de généralisation.

Je reviendrai plus loin sur les nitriles acétyléniques, dont j'ai fait, en collaboration avec M. Lazennec, une étude approfondie.

Condensation des carbures acétyléniques avec les chlorures d'acides, les anhydrides d'acides et les éthers chlorocarboniques. Acétones acétyléniques.

Les *chlorures d'acides* R.COCl réagissent énergiquement sur les dérivés sodés des carbures acétyléniques R'.C ≡ CNa; il y a formation d'acétones à fonction acétylénique R'C ≡ C.CO.R.

Les *anhydrides d'acides* se comportent comme les chlorures d'acides; ils donnent naissance, par un mécanisme semblable, aux mêmes acétones acétyléniques.

On peut rapprocher de ces réactions la synthèse directe des éthers-sels d'acides acétyléniques, que donnent les éthers chlorocarboniques par leur action sur les carbures acétyléniques sodés.

a) $$\underset{\text{Œnanthylidène sodé.}}{C^5H^{11}.C \equiv CNa} + \underset{\text{Chloroformiate d'éthyle.}}{O : \overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}.OC^2H^5} = \underset{\text{Dérivé sodé complexe.}}{C^5H^{11}.C \equiv C.\overset{O\boxed{Na\ Cl}}{C}.OC^2H^5};$$

b) $$\underset{\text{Dérivé sodé complexe.}}{C^5H^{11}.C \equiv C.\overset{Cl\ ONa}{C}.OC^2H^5} = NaCl + \underset{\text{Amylpropiolate d'éthyle.}}{C^5H^{11}.C \equiv C.CO.OC^2H^5.}$$

Ces réactions ont été mises en lumière, presque en même temps, par M. Nef, d'une part et, de l'autre, par MM. Moureu et Delange, qui en ont montré le caractère général.

Condensation des carbures acétyléniques avec les aldéhydes. Alcools primaires et secondaires à fonction acétylénique.

Les carbures sodés $R.C \equiv CNa$ attaquent violemment les *aldéhydes* $R'.CHO$; si l'on traite ensuite par l'eau le produit de la réaction, on obtient des alcools à fonction acétylénique $R.C \equiv C.CHOH.R'$, qui résultent de l'union intégrale de l'hydrocarbure et de l'aldéhyde (Ch. Moureu et H. Desmots).

L'opération s'effectue au sein de l'éther absolu, et il est le plus souvent nécessaire de refroidir énergiquement. Le carbure sodé disparaît rapidement tout entier, et l'on obtient une liqueur limpide. On termine en versant le mélange dans deux ou trois volumes d'eau; l'alcool acétylénique, qui se trouve tout entier dans la solution éthérée, est isolé par rectification.

Le fait que le carbure se dissout dans la solution éthérée de l'aldéhyde prouve qu'il y a formation d'un dérivé sodé complexe dans l'éther; l'action de l'eau met ensuite en liberté de la soude caustique et l'alcool acétylénique. C'est la double liaison entre le carbone et l'oxygène du carbonyle qui entre en jeu; exemple :

a) $$\underset{\text{Œnanthylidène sodé.}}{C^5H^{11}.C \equiv CNa} + \underset{\text{Furfurol.}}{O:CH.C^4H^3O} = \underset{\text{Dérivé sodé de l'alcool acétylénique (soluble dans l'éther).}}{C^5H^{11}.C \equiv C.\overset{ONa}{\overset{|}{C}}H.C^4H^3O};$$

b) $$\underset{\text{Dérivé sodé de l'alcool acétylénique.}}{C^5H^{11}.C \equiv C.\overset{ONa}{\overset{|}{C}}H.C^4H^3O} + H^2O = \underset{\text{Furfurol-œna thylidène.}}{C^5H^{11}.C \equiv C.CH(OH).C^4H^3O} + NaOH.$$

Ces condensations s'effectuent tant avec l'aldéhyde formique qu'avec les autres aldéhydes. Les alcools acétyléniques obtenus sont primaires, et ont pour formule générale $R.C \equiv C.CH^2OH$, dans le premier cas; ils sont secondaires el représentés par le schéma général $R.C \equiv C.CHOH.R'$, dans tous les autres cas. Comme source d'aldéhyde formique CH^2O, on emploie, soigneusement desséché au préalable, le polymère $(CH^2O)^n$ connu sous le nom de trioxyméthylène, lequel agit spontanément sur le carbure sodé en se dépolymérisant [1].

M. Iotsitch a montré que, dans ces réactions, on pouvait remplacer, et souvent avec

[1] C'est la première fois, à ma connaissance, que le trioxyméthylène était mis en œuvre, d'une manière simple et méthodique, dans la synthèse chimique. M. Blaise et MM. Grignard et Tissier l'ont employé avec succès, depuis, pour la préparation d'alcools primaires en partant des dérivés organo-halogéno-magnésiens R.MgX.

Comme le faisait si judicieusement observer M. Bouveault au cours d'un remarquable article paru récemment dans la *Revue générale des Sciences*, l'action des aldéhydes sur les carbures acétyléniques sodés offre une frappante analogie avec la méthode de synthèse des alcools nitrés, découverte il y a quelques années par M. Louis Henry, qui consiste à condenser les aldéhydes avec le nitro-méthane :

$$R.CHO \rightarrow R.CHONa.CH^2NO^2 \rightarrow R.CHOH.CH^2NO^2.$$

avantage, les dérivés sodés $R.C \equiv CNa$ des hydrocarbures par leurs dérivés halogéno-organo-magnésiens $R.C \equiv CMgX$; les produits ainsi obtenus se trouvent naturellement identiques à ceux que fournit notre méthode.

J'ajouterai également que, depuis notre travail, un de mes élèves, M. Brachin, a obtenu des alcools acétyléniques en condensant les aldéhydes et acétones acétyléniques avec les composés organo-halogéno-magnésiens ordinaires RMgX.

Synthèse d'éthere-oxydes d'alcools primaires acétyléniques.

En collaboration avec M. Delange, j'ai montré que les chlorhydrines alcoyloxyméthyléniques $Cl.CH^2OR$ réagissaient sur les carbures acétyléniques sodés $R'.C \equiv CNa$, en donnant des éthers-oxydes d'alcools primaires acétyléniques; tel le composé $C^5H^{11}C \equiv C.CH^2OCH^3$, qui résulte de l'action de la chlorhydrine $Cl.CH^2OCH^3$ sur l'œnanthylidène sodé $C^5H^{11}C \equiv CNa$.

Condensation des oarbures acétyléniques avec l'anhydride carbonique. Acides acétyléniquee.

Une des propriétés les plus intéressantes des hydrocarbures acétyléniques sodés $R.C \equiv CNa$ est de fixer directement, comme l'a montré Glaser it y a déjà longtemps, les éléments de l'*anhydride carbonique* (¹), avec formation de sels de sodium d'acides à fonction acétylénique :

$$R.C \equiv C.C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow ONa\end{matrix}.$$

J'ai obtenu par ce procédé une série d'acides acétyléniques acycliques nouveaux, à fonction acétylénique seule ou à fonction acétylénique et éthylénique; plusieurs des carbures correspondants étaient auparavant inconnus. Parmi les acides nouveaux, je mentionnerai l'acide triméthyltétrolique $(CH^3)^3C.C \equiv C.CO^2H$, l'acide amylpropiolique $C^5H^{11}.C \equiv C.CO^2H$, et l'acide nonylpropiolique $C^9H^{19}.C \equiv C.CO^2H$; parmi les carbures nouveaux, je citerai le méthylpentène-ine $(CH^3)^2C : CH.C \equiv CH$ et le méthylheptène-ine

$$\begin{matrix}CH^3.C : CH.CH^2.CH^2.C \equiv CH, \\ | \\ CH^3\end{matrix}$$

qui ont été obtenus respectivement à partir de l'oxyde de mésityle et de la méthylheptènone.

Et partant de ces acides acétyléniques, j'ai préparé un grand nombre de dérivés nouveaux : éthers, chlorures d'acides, amides simples et substituées, nitriles, etc.

(¹) De même que l'anhydride carbonique, l'anhydride sulfureux SO^2 est énergiquement absorbé par les carbures acétyléniques sodés, sans doute avec formation d'acides sulfiniques acétyléniques $R.C \equiv C.SO^2H$ (C. Moureu).

Condensation des carbures acétyléniques avec les éthers-sels. Aldéhydes acétyléniques, acétones acétyléniques, éthers β-cétoniques.

Les carbures acétyléniques sodés réagissent, et souvent avec une grande énergie, sur les *éthers-sels*. Nous distinguerons deux cas :

A. Avec les *éthers formiques*,

$$H.C\langle{}^{O}_{OR'},$$

on obtient des aldéhydes à fonction acétylénique :

$$R.C \equiv C.C\langle{}^{H}_{O}$$

(Ch. Moureu et R. Delange). Le formiate d'éthyle et l'œnanthylidène sodé, par exemple, fournissent ainsi l'aldéhyde amylpropiolique :

$$C^5H^{11}.\equiv C.C\boxed{Na + C^2H^5O}.C\langle{}^{H}_{O} = C^5H^{11}.C \equiv C.C\langle{}^{H}_{O} + C^2H^5ONa.$$

Œnanthylidène sodé. — Formiate d'éthyle. — Aldéhyde amylpropiolique.

Pour pratiquer l'opération, on traite, au voisinage de 0°, le carbure sodé, en suspension dans l'éther, par l'éther formique ; le mélange s'éclaircit rapidement et devient bientôt sensiblement limpide, par suite de la dissolution totale du dérivé sodé. On verse ensuite le tout dans un excès d'eau glacée (MM. Charon et Dugoujon conseillent d'additionner au préalable le mélange d'acide acétique, ce qui, dans quelques cas, améliore notablement les rendements), et l'on retire l'aldéhyde de la liqueur éthérée par distillation.

Il est maintenant facile, d'après ces données, d'expliquer le mécanisme de la réaction. L'action du carbure sodé sur l'éther formique, en présence d'éther absolu, fournissant une liqueur limpide, et étant donné que l'éthylate de sodium n'est pas soluble dans l'éther, l'éthylate de sodium ne s'élimine pas directement ; il se forme d'abord un dérivé sodé complexe soluble dans l'éther, et l'action ultérieure de l'eau le décompose avec mise en liberté d'alcool et de soude caustique (d'acétate alcalin si l'on a fait le traitement préalable à l'acide acétique :

a) $$C^5H^{11}.C \equiv CNa + O:C\langle{}^{H}_{OC^2H^5} = C^5H^{11}.C \equiv C.C\langle{}^{H}_{\substack{ONa \\ OC^2H^5}} ;$$

Dérivé sodé complexe soluble dans l'éther.

b) $$C^5H^{11}.C \equiv C.C\langle{}^{H}_{\substack{O\boxed{Na} \\ \boxed{OC^2H^5}}} + H^2O = C^5H^{11}.C \equiv C.C\langle{}^{H}_{O} + C^2H^5OH + NaOH.$$

Dérivé sodé complexe soluble dans l'éther.

B. Les *autres éthers-sels* $R.CO^2R'$ se comportent, suivant les cas, de deux manières totalement différentes.

1° Tantôt il y a formation d'une acétone acétylénique ($-C \equiv C.CO-$), par un processus en tout semblable à celui de la synthèse des aldéhydes acétyléniques qui vient d'être décrite (Ch. Moureu et R. Delange). Le butyrate d'amyle et le phénylacétylène sodé, par exemple, fournissent ainsi le butyrylphénylacétylène :

$$a) \quad CH^3.CH^2.CH^2.C\langle{}^{O}_{OC^8H^{11}} + NaC \equiv C.C^6H^5 = CH^3.CH^2.CH^2.C(ONa)(OC^5H^{11})(C \equiv C.C^6H^5)$$

Dérivé sodé complexe soluble dans l'éther.

$$b) \quad CH^3.CH^2.CH^2.C(O\boxed{Na})(\boxed{OC^5H^{11}})(C \equiv C.C^6H^5) + H^2O = CH^3.CH^2.CH^2.CO.C \equiv C.C^6H^5 + NaOH + C^5H^{11}OH.$$

Dérivé sodé complexe soluble dans l'éther. — Butyrylphénylacétylène.

2° Tantôt, chose curieuse, le carbure sodé agit snr l'éther-sel comme agent de condensation, et l'on obtient l'éther β-cétonique correspondant, lequel pourra être, d'ailleurs, substitué ou non substitué ; exemple :

$$CH^3.COOC^5H^{11} + HCH^2.CO^2C^5H^{11} = CH^3.CO.CH^2.CO^2C^5H^{11} + C^5H^{11}OH.$$

Acétate d'amyl (2 mol.). — Acétylacétate d'amyle.

$$\boxed{OC^2H^5}.CO.CH^2.CH^3 \quad CH^3.CH\boxed{H}.CO^2C^2H^5 = CH^3.CH(CO.CH^2.CH^3)(CO^2C^2H^5) + C^2H^5OH.$$

Propionate d'éthyle (2 mol.). — Méthyl-propionyl-acétate d'éthyle (propionylpropionate d'éthyle).

Pour saisir le mécanisme de la réaction, il convient de dire tout d'abord que, comme précédemment, l'action du carbure sodé sur l'éther-sel dilué dans l'éther absolu fournit finalement une liqueur sensiblement limpide, tout en étant d'ailleurs plus ou moins colorée, et que, par conséquent, il y a formation d'un dérivé sodé complexe, soluble dans l'éther. Dans le cas de l'acétate d'amyle et du phénylacétylène sodé, par exemple, ce dérivé complexe sera représenté par la formule :

$$CH^3.C(ONa)(C \equiv C.C^6H^5)(OC^5H^{11}).$$

En second lieu, il est évident que la formation de l'éther β-cétonique exige le concours de deux molécules de ce composé, entre lesquelles il s'éliminera une molécule d'alcool amylique, de la façon suivante :

$$CH^3.C(ONa)(C \equiv C.C^6H^5)\boxed{OC^5H^{11}} \;\; \boxed{H}CH^2.C(ONa)(C \equiv C.C^6H^5)(OC^5H^{11}) = C^5H^{11}.OH + CH^3.C(ONa)(C \equiv C.C^6H^5)-CH^2.C(ONa)(C \equiv C.C^6H^5)(OC^5H^{11})$$

Dérivé sodé double soluble.

Enfin, l'action de l'eau, en décomposant ce dérivé sodé double, mettra en liberté l'éther β-cétonique et de la soude caustique, avec régénération du carhure acétylénique :

$$\begin{array}{l} CH_3.C\left\langle\begin{array}{l} O\,|Na \\ |C\equiv C.C_6H_5 \end{array}\right. \\ \quad | \\ CH_2.C\left\langle\begin{array}{l} O\,|Na \\ |C\equiv C.C_6H_5 \\ OC_5H_{11} \end{array}\right. \end{array} + 2H_2O = \underset{\text{Acétylacétate d'amyle.}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2C_5H_{11}} + \underset{\text{Phénylacétylène.}}{2C_6H_5.C\equiv CH} + 2NaOH.$$

Si cette théorie est juste, il est clair que les éthers-sels où le carbone voisin du carboxyle ne porte pas d'hydrogéne ne sauraient donner des éthers β-cétoniques. L'expérience vérifie cette prévision.

Je dois ajouter, enfin, que l'action des carbures acétyléniques sodés sur les éthers-sels nous a paru assez capricieuse. C'est ainsi, notamment, que le butyrate d'amyle $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2C_5H_{11}$ fournit, avec l'œnanthylidéne, un éther β-cétonique, l'éthylbutyrylacétate d'amyle (hutyryl butyrate d'amyle) :

$$CH_3.CH_2.CH\left\langle\begin{array}{l} CO.CH_2.CH_2.CH_3 \\ CO_2C_5H_{11} \end{array}\right. ,$$

tandis que le méme éther, quand on met en œuvre le phénylacétylénc, conduit, comme on l'a vu, à une acétone acétylénique, le butyrylphénylacétylène $C_6H_5.C\equiv C.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.

L'action condensante qu'exercent les carbures acétyléniques sodés sur les éthers-sels, avec formation d'éthers β-cétoniques, ne saurait avoir, pour le moment du moins, aucune application pratique, à cause de la difficulté d'obtention des carhures eux-mêmes, encore que ceux-ci soient régénérés à l'état libre par le traitement à l'eau, et qu'ils puissent étre récupérés en majeure partie par rectification directe ou en les précipitant à l'état de composés cupriques. Mais la réaction, qui était absolument inattendue, reste encore saas analogue dans la littérature chimique, et elle présente un intérêt théorique incontestable.

Condensation des carbures acétyléniques avec l'éther orthoformique. Synthèse d'acétals d'aldéhydes acétyléniques.

L'éther orthoformique réagit nettement sur les dérivés halogénomagnésiens des carhures acétyléniques en donnant des acétals d'aldéhydes acétyléniques, d'aprés l'équation suivante (Ch. Moureu et R. Delange) :

$$\underset{\text{Œnanthylidène-bromure de magnésium.}}{C_5H_{11}.C\equiv C\boxed{MgBr} } + \underset{\text{Ether orthoformique.}}{\boxed{OC_2H_5}.CH\left\langle\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}\right.} = \underset{\text{Alcool bromo-magnésien.}}{C_2H_5OMgBr} + \underset{\text{Acétal de l'aldéhyde amylpropiolique.}}{C_5H_{11}.C\equiv C.CH\left\langle\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}\right.}.$$

Il est ensuite facile, en hydrolysant les acétals, d'ohtenir les aldéhydes (1).

En partant de l'acétyléne dihromomagnésien $BrMgC\equiv CMgBr$, j'ai préparé ainsi un

(1) Je rappellerai, à ce sujet, que M. Bodroux, d'une part, et M. Tschitschibabin, de l'autre, ont indiqué une méthode de synthèse des acétals ordinaires (non acétyléniques), qui consiste à faire réagir l'éther orthoformique sur les dérivés halogéno-organo-magnésiens RMgX.

composé particulièrement intéressant, le diacétal $(OC^2H^5)^2CH.C \equiv C.CH(OC^2H^5)^2$, dont l'hydrolyse doit conduire au dialdéhyde acétylénique $CHO.C \equiv C.CHO$.

II. — Réactions ou la fonction acétylénique est attaquée sans dédoublement de la molécule.

La liaison acétylénique ($-C \equiv C-$) peut s'ouvrir sous l'action de différents réactifs, avec formation de composés éthyléniques ou saturés.

Hydrogénation d'acides acétyléniques. Synthèse d'acides gras saturés.

L'hydrogénation des acides acétyléniques $R.C \equiv C.CO^2H$ appartenant à la série grasse a été pratiquée avec succès par MM. Ch. Moureu et R. Delange; au moyen du sodium et de l'alcool absolu bouillant; ils ont réalisé ainsi la synthèse de deux acides gras naturels : l'acide caprylique $CH^3.(CH^2)^6.CO^2H$, qui existe à l'état de glycéride dans certains corps gras naturels, et en particulier dans le beurre de vache, en partant de l'acide amylpropiolique $CH^3.(CH^2)^4.C \equiv C.CO^2H$; et l'acide pélargonique $CH^3.(CH^2)^7CO^2H$, qu'on rencontre dans l'essence de pelargonium roseum, en partant de l'acide heptylpropiolique $CH^3.(CH^2)^5.C \equiv C.CO^2H$. Ils ont obtenu de même un nouvel acide gras, l'acide γγγ triméthyltétrolique $(CH^3)^3C.C \equiv C.CO^2H$.

Éthers amylchloracryliques.

En collaboration avec M. Delange, j'ai observé que, si l'on sature de gaz HCl sec une solution d'acide amylpropiolique, $C^5H^{11}C. \equiv C.CO^2H$ dans de l'alcool absolu, on donne naissance à l'éther amyl β-chloracrylique $C^5H^{11}.CCl = CH.CO^2C^2H^5$, dont nous avons établi la constitution par l'étude des produits formés dans l'action de la potasse alcoolique sur ce composé.

Hydratation d'acétones acétyléniques et d'acides acétyléniques. Méthodes de synthèse de β-dicétones et d'acides et éthers β-cétoniques.

Relativement à la saturation de la liaison acétylénique par hydratation, je rappellerai : 1° l'emploi de l'acide sulfurique concentré, avec traitement ultérieur par l'eau (Friedel et Balson, Béhal); 2° l'emploi des solutions aqueuses de sels mercuriques (Koutcheroff); 3° la fixation à chaud des acides organiques, avec action subséquente de l'eau (Béhal et Desgrez); 4° l'hydratation directe par l'action de l'eau seule à haute température (Desgrez). Ces réactions sont, depuis un certain temps déjà, dans le domaine classique.

A. La méthode à l'acide sulfurique, appliquée aux acétones acétyléniques, a permis leur transformation régulière en β-dicétones (Nef, Moureu et Delange); exemple :

$$\underset{\text{Acétylœnanthylidène.}}{C^5H^{11}.C \equiv C.CO.CH^3} + H^2O = \underset{\text{Acétyl-caproyl-méthane.}}{C^5H^{11}.CO.CH^2.CO.CH^3}.$$

B. En employant le même réactif, il y a déjà longtemps que M. Baeyer a obtenu l'éther benzoylacétique, en partant de l'éther phénylpropiolique ($C^6H^5.C \equiv C.CO^2C^2H^5 \rightarrow C^6H^5.CO.CH^2.CO^2.C^2H^5$).

Au contraire, d'après les expériences de MM. Ch. Moureu et R. Delange, le procédé

n'est pas applicable aux acides de la série grasse. Ces auteurs, en revanche, ont trouvé, dans l'emploi de la potasse alcoolique à chaud, un moyen pratique de réaliser l'hydratation ; exemple :

$$\underset{\text{Acide amylpropiolique.}}{C^5H^{11}.C\equiv C.CO^2H} + H^2O = \underset{\text{Acide caproylacétique.}}{C^5H^{11}.CO.CH^2.CO^2H.}$$

Les acides β-cétoniques peuvent ensuite être éthérifiés à froid, en présence d'acide sulfurique, et fournir ainsi les éthers β-cétoniques (Ch. Moureu et R. Delange).

Quant au mécanisme même de l'hydratation des acides acétyléniques, on peut supposer qu'il y a fixation de potasse sur la liaison acétylénique, avec formation d'un dérivé alcalin énolique ($R.C\equiv C.CO^2K \rightarrow R.C(OK):CH.CO^2K$), d'où il est facile ensuite de mettre en liberté l'acide β-cétonique $R.CO.CH^2.CO^2H$ au moyen de l'acide sulfurique ou chlorhydrique.

Nous avons rencontré un acide qu'il nous a été impossible d'hydrater, l'acide triméthyltétrolique $(CH^3)^3C.C\equiv C.CO^2H$, lequel résulte de la fixation de l'anhydride carbonique sur le triméthylallylène $(CH^3)^3C.C\equiv CH$. Si la théorie de l'hydratation que je viens de proposer est plausible, cette exception ne doit pas nous surprendre. L'addition d'alcali, en effet, à la liaison acétylénique ne peut, faute de place dans l'espace, qu'être gênée par le voisinage des atomes d'hydrogène des groupements méthyle, comme on peut s'en rendre compte en examinant les schémas suivants :

```
        H                            H
        |                            |
H   H.C.H                   H   H.C.H |OK  H|
  \     |                     \     |    |    |
H.C.C.C≡C.CO²K              H.C.C—C : C.CO²K;
  /     |                     /     |
H   H.C.H                   H   H.C.H
        |                            |
        H                            H
```

ou bien, si cette addition a lieu, la proximité immédiate du résidu OK et de l'hydrogène des groupes méthyle doit provoquer immédiatement l'élimination de la potasse fixée tout d'abord[1]. L'hydratation ne doit donc pas se produire, ou tout au moins elle ne peut être que très difficile à réaliser.

Action de l'acide sulfurique concentré sur les amides acétyléniques.

En collaboration avec M. Lazennec, j'ai essayé de fixer 1 mol. d'eau sur la triple liaison des amides acétyléniques $R.C\equiv C.CONH^2$ par l'intermédiaire de l'acide sulfurique.

L'amide phénylpropiolique $C^6H^5.C\equiv C.CONH^2$ a fourni ainsi la benzoylacétamide $C^6H^5.CO.CH^2.CONH^2$, qui avait déjà été préparée par Obreggia en hydratant la cyanacétophénone $C^6H^5.CO.CH^2.CN$.

Les amides amylpropiolique $C^5H^{11}C\equiv C.CONH^2$ et heptylpropiolique $C^7H^{15}.C\equiv C.CONH^2$, au contraire, n'ont pas donné cette réaction normale ; il y a production des acétones correspondantes $C^5H^{11}.CO.CH^3$ et $C^7H^{15}.CO.CH^3$, qui ont sans doute pris naissance par destruction des amides β-cétoniques $C^5H^{11}.CO.CH^2.CONH^2$ et $C^7H^{15}.CO.CH^2.CONH^2$ initialement formées.

[1] Dans cette hypothèse, l'hydrogène de KOH, qui s'était momentanément fixé sur le carbone voisin du carboxyle, ira prendre la place de celui qui, emprunté à un groupe méthyle, a formé de la potasse avec le résidu OK.

Action de l'acide sulfurique concentré sur les nitriles acétyléniques.

Nous avons essayé également d'hydrater les nitriles acétyléniques $R.C\equiv C.CN$ au moyen de l'acide sulfurique concentré. L'hydratation pouvait, *a priori*, porter sur l'un ou l'autre, ou, à la fois, sur l'un et l'autre des deux groupements fonctionnels. Dans les conditions de nos expériences, la fonction nitrile a seule été attaquée chez deux nitriles de la série grasse, $C^5H^{11}.C\equiv C.CN$ et $C^6H^{13}.C\equiv C.CN$, qui ont été transformés ainsi en amides $C^5H^{11}C\equiv C.CONH^2$ et $C^6H^{13}.C\equiv C.CONH^2$. Dans le cas du nitrile phénylpropiolique, au contraire, les deux groupements ont fixé 1 mol. d'eau, et nous avons obtenu d'emblée la benzoylacétamide $C^6H^5.CO.CH^2.CONH^2$.

Condensation des éthers acétyléniques avec les alcools. Synthèses d'éthers β-acétaliques et d'éthers acryliques β-oxyalcoylés-β-substitués. Nouvelle méthode de synthèse des pyrazolones.

A. La potasse alcoolique, comme on vient de le voir, hydrate régulièrement les acides acétyléniques $R.C\equiv C.CO^2H$ et les convertit ainsi en acides β-cétoniques $R.CO.CH^2.CO^2H$. Je montrerai, d'autre part, dans la troisième partie de ces recherches, que les solutions aqueuses bouillantes d'alcalis, en agissant sur les mêmes acides, scindent la molécule en donnant des acétones $R.CO.CH^3$. Ce sont ces considérations qui m'ont tout naturellement amené à étudier l'action des alcools sodés, en l'absence de toute trace d'eau, sur les acides acétyléniques, ou plutôt sur leurs éthers.

Quand on mélange un éther acétylénique $R.C\equiv C.CO^2R'$ avec la solution d'un alcool sodé dans l'alcool correspondant R'OH, une vive réaction se déclare presque aussitôt : la liqueur s'échauffe en se colorant très légèrement, et arrive parfois à bouillir spontanément. Deux produits prennent ainsi naissance simultanément : l'éther β-acétalique $R.C(OR')^2.CH^2.CO^2R'$, d'une part, et l'éther acrylique β-oxyalcoylé $R.C(OR'):CH.CO^2R'$, de l'autre. L'un et l'autre se forment par ouverture de la liaison acétylénique sous l'influence de l'alcool sodé; le second résulte de la fixation d'une molécule, et le premier de la fixation de deux molécules d'alcool, aucune trace d'éther acétylénique n'échappant d'ailleurs à l'action du réactif (Ch. Moureu); exemple :

a) $C^5H^{11}.C\equiv C.CO^2C^2H^5 + C^2H^5OH = C^5H^{11}.C(OC^2H^5):CH\ CO^2C^2H^5$;
Amylpropiolate d'éthyle. — β-amyl-β-éthoxyacrylate d'éthyle.

b) $C^5H^{11}.C\equiv C.CO^2C^2H^5 + 2C^2H^5OH = C^5H^{11}.C(OC^2H^5)^2.CH^2.CO^2C^2H^5$.
Amylpropiolate d'éthyle. — Diéthylacétal du caproylacétate d'éthyle.

En opérant dans des conditions favorables de température et de concentration, il a été possible, dans quelques cas, de produire exclusivement de l'éther β-acétalique. Quoi qu'il en soit, on obtient toujours l'éther acrylique β-oxyalcoylé pur $R.C(OR'):CH.CO^2R'$ quand on soumet à l'action de la chaleur (vers 175°), soit l'éther β-acétalique $R.C(OR')^2.CH^2.CO^2R'$, soit son mélange avec l'éther acrylique β-oxyalcoylé, constituant le produit brut de l'action de l'alcool sodé R'OH sur l'éther acétylénique $R.C\equiv C.CO^2R'$; exemple :

$C^6H^5.C(OCH^3)^2.CH^2.CO^2CH^3 = C^6H^5.C(OCH^3):CH.CO^2CH^3 + CH^3OH$.
Diméthylacétal du benzoylacétate de méthyle. — β-phényl-β-méthoxyacrylate de méthyle.

Éthers β-acétaliques et éthers acryliques β-oxyalcoylés sont hydrolysables par l'acide sulfurique dilué, avec élimination d'une ou deux molécules d'alcool R'OH, et formation d'éthers β-cétoniques $R.CO.CH^2.CO^2R'$. L'hydrolyse poussée à fond conduit toujours à l'acétone correspondante $R.CO.CH^3$.

Les acides résultant de la saponification de ces divers éthers sont tous régulièrement décomposables par la chaleur avec perte d'anhydride carbonique. Les acides β-acétaliques $R.C(OR')^2.CH^2.CO^2H$ donnent ainsi des acétals d'acétones $R.C(OR')^2.CH^3$, et les acides acryliques β-oxyalcoylés $R.C(OR'):CH.CO^2H$ fournissent des carbures éthyléniques β-oxyalcoylés $R.C(OR'):CH^2$ (Ch. Moureu).

Ces nouveaux composés s'hydrolysent trés rapidement sous l'action de l'acide sulfurique dilué, avec formation de l'acétone correspondante (Ch. Moureu); exemple :

$$\underset{\text{2-méthyl 2-méthoxyléthylène.}}{C^6H^{13}.C(OCH^3):CH^2} + H^2O = CH^3OH + \underset{\text{Méthylhexylcétone.}}{C^6H^{13}.CO.CH^3}$$

J'ai même observé que, si on les traite en solution hydroalcoolique par le chlorhydrate de semi-carbazide et l'acétate de soude, ils fournissent directement la semi-carbazone de l'acétone. Ce fait s'explique en admettant que l'acide acétique mis en liberté par l'action de l'acétate de soude sur le sel de semi-carbazide a suffi à produire l'hydrolyse. Au contraire, les mêmes composés demeurent intacts quand on les traite par le chlorhydrate de semi-carbazide et un alcali caustique ou carbonaté.

En ce qui concerne le mécanisme de la fixation des alcools R'OH sur les éthers acétyléniques $R.C{\equiv}C.CO^2R'$ au moyen des alcools sodés R'ONa, on peut admettre que la réaction donne d'abord naissance aux dérivés sodés $R.C(OR'):CNa.CO^2R$ et $R.C(OR')^2.CNa^2.CO^2R'$, et qu'ensuite l'action de l'eau met en liberté, en même temps que de la soude caustique, les éthers acétaliques $R.C(OR')^2.CH^2.CO^2R'$, et les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés $R.C(OR'):CH.CO^2R'$.

B. J'ai établi, en collaboration avec M. Lazennec, que les hydrazines agissent sur les éthers acryliques β-oxyalcoylés en donnant des pyrazolones. La phénylhydrazine et l'éther phénytéthoxyacrylique $C^6H^5.C(OC^2H^5):CH.CO^2C^2H^5$, par exemple, fournissent ainsi une diphénylpyrazolone $(C^6H^5)C^3H^2NO.NC^6H^5$, et celle-ci est identique à celle qui prend naissance par l'nction de la chaleur sur la phénylhydrazide cinnamique de M. Knorr $C^6H^5.CH:CH.CONH.NHC^6H^5$. Le mécanisme de la réaction est donc le suivant : il y a d'abord formation d'une phénylhydrazide phényléthoxyacrylique, avec élimination d'une première molécule d'alcool, et ce composé perd aussitôt une deuxième molécule d'alcool en fermant sa chaîne :

$$\underset{\text{Ether phényléthoxyacrylique.}}{C^6H^5.C(OC^2H^5):CH.CO^2C^2H^5} \rightarrow \underset{\text{Phénylhydrazide phényléthoxyacrylique.}}{\begin{array}{l} C^6H^5.C(OC^2H^5):CH.CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad HNC^6H^5 \end{array}} \rightarrow \underset{\text{1-5-diphényl 3-pyrazolone.}}{\begin{array}{c} CH \overset{4\ 3}{=\!=} CO \\ \|\qquad | \\ C^6H^5.C \overset{5\ 2}{\underset{1}{\diagdown\,\diagup}} NH \\ NC^6H^5 \end{array}}$$

Nous avons reconnu que ces pyrazolones fixent directement deux atomes de brome en donnant des bibromures bien définis, ce qui confirme leur formule de constitution.

Condensation des acétones acétyléniques avec les alcools et les phénols. Synthèse d'acétones éthyléniques β-oxyalcoylées et β-oxyphénolées. Nouvelles méthodes de synthèse des isoxazols et des pyrazols.

De même que les éthers acétyléniques, les acétones acétyléniques $R.C\equiv C.CO.R'$ réagissent plus ou moins énergiquement sur les dérivés sodés des alcools et des phénols. Le produit de la réaction, traité par l'eau, fournit des acétones β-oxyalcoylées ou β-oxyphénolées à fonction éthylénique $R.C(OR'):CH.CO.R'$, résultant de l'addition pure et simple d'une molécule d'alcool ou de phénol R'OH à l'acétone acétylénique mise en œuvre (Ch. Moureu et M. Brachin); exemple :

$$C^6H^5.C\equiv C\ CO.C^3H^7 + C^2H^5.OH = C^6H^5.\overset{2}{C}(OC^2H^5):\overset{1}{C}H.CO.C^3H^7.$$

Butyrylphénylacétylène. Alc. éthylique. 2-éthoxy-1-butyryl-styrolène.

$$C^6H^5.C\equiv C.CO.C^2H^5 + C^6H^4\begin{cases}OCH^3\ (^1)\\ OH\ (^2)\end{cases} = C^6H^5.\overset{2}{C}(OC^6H^4.OCH^3):\overset{1}{C}H.CO.C^2H^5.$$

Propionylphénylacétylène. Gaïacol. 2-Gaïacoxy-1-butyryl-styrolène.

Les acétones éthyléniques oxyalcoylées ou oxyphénolées ainsi obtenues sont des composés énoliques; les acides dilués les hydrolysent facilement, les transformant ainsi en β-dicétones; exemple :

$$C^6H^5.\overset{2}{C}(OC^6H^5):\overset{1}{C}H.CO.C^3H^7 + H^2O = C^6H^5.CO.CH^2.CO.C^3H^7 + C^6H^5.OH.$$

2-Phénoxy-1-butyryl-styrolène. Butyrylbenzoylméthane. Phénol.

L'hydroxylamine engendre, en agissant sur ces acétones énoliques, des isoxazols, grâce à la perte immédiate d'une molécule d'alcool ou de phénol, avec fermeture de chaîne dans l'oxime primitivement formée (Ch. Moureu et M. Brachin); exemple :

$$C^6H^5.\overset{2}{C}(OC^2H^5):\overset{2}{C}H.CO.C^3H^7 \rightarrow C^6H^5.C(OC^2H^5):CH.C(=N-OH).C^3H^7 \rightarrow \text{3-propyl-5-phénylisoxazol}$$

2-éthoxy-1-butyryl-styrolène. Oxime. 3-propyl-5-phénylisoxazol.

Parallèlement, nous avons obtenu, avec les hydrazines, non des hydrazones, mais des pyrazols; exemples :

$$C^6H^5.C(OC^2H^5):CH.CO.C^2H^5 \rightarrow C^6H^5.C(OC^2H^5):CH.C(=N-H^2N).C^2H^5 \rightarrow \text{3-éthyl-5-phényl-pyrazol}$$

Ethoxypropionyl-styrolène. Hydrazone. 3-éthyl-5-phényl-pyrazol.

Condensation des carbures acétyléniques avec les alcools. Synthèse de carbures éthyléniques β-oxyalcoylés.

On a vu plus haut que la décomposition par la chaleur des acides éthyléniques β-oxyalcoylés constitue une méthode régulière d'obtention des carbures éthyléniques

oxyalcoylés possédant la constitution générale $RC(OR'):CH^2$. En vue de préparer les isomères de la forme $RCH:CH(OR')$, j'ai songé à faire agir directement, sur les carbures acétyléniques vrais $R.C{\equiv}CH$, les alcools sodés, qui, ainsi que nous l'avons montré, opèrent facilement la condensation des alcools avec les éthers acétyléniques. L'œnanthylidène $C^5H^{11}.C{\equiv}CH$, carbure de la série grasse, a, dans ces conditions, simplement subi l'isomérisation en carbure acétylénique bisubstitué $C^4H^9.C{\equiv}C.CH^3$, comme il le fait sous l'action de la potasse alcoolique, conformément aux expériences de Favorsky. Au contraire, le phénylacétylène $C^6H^5.C{\equiv}CH$, carbure cyclique, fixe, sous l'action des alcools sodés en solution concentrée, à chaud, 1 mol. d'alcool, en donnant les carbures oxyalcoylés $C^6H^5.CH=CH(OR)$. Ces carbures s'hydrolysent par l'acide sulfurique dilué avec formation d'aldéhyde phénylacétique, ce qui établit leur constitution ; exemple :

$$C^6H^5.CH:CH(OC^4H^9) + H^2O = C^6H^5.CH^2.CHO + C^4H^9.OH.$$

2-phényl-1-isobutoxy-éthylène. — Ald. phénylacétique. — Alcool isobutylique.

A propos de ces résultats, il convient de rappeler qu'en chauffant l'allylène $CH^3.C{\equiv}CH$ avec de la potasse alcoolique, Favorsky fixa le résidu oxyalcoylé non en position 1, mais en position 2, et obtint ainsi le 2-méthyl-2-éthoxyéthylène $(CH^3)C(OC^2H^5):CH^2$. Au contraire, l'action du même réactif fournit à Nef le même produit que l'éthylate de sodium, c'est-à-dire le 2-phényl-1-éthoxyéthylène $C^6H^5.CH:CH(OC^2H^5)$.

Condensation des nitriles acétyléniques avec les alcools. Méthode générale de synthèse des nitriles acryliques β-oxyalcoylés β-substitués.

En collaboration avec M. Lazennec, j'ai observé que lorsqu'on met un nitrile acétylénique $R.C{\equiv}C.CN$ en contact avec une solution de méthylate ou d'éthylate de sodium dans l'alcool correspondant R'OH, une vive réaction se déclare presque aussitôt. Il se forme ainsi un mélange, en proportion variable suivant les conditions, du nitrile acrylique β-oxyalcoylé $R.C(OR'):CH.CN$, et du nitrile β-acétalique $R.C(OR')^2.CH^2.CN$, lesquels résultent de la fixation d'une ou deux molécules alcooliques R'OH sur la liaison acétylénique du nitrile.

Il est extrêmement difficile de séparer complètement, par rectification, les deux composés qui ont simultanément pris naissance, en raison du faible écart de leurs points d'ébullition. Nous avons trouvé, par contre, dans l'emploi des solutions alcooliques de potasse caustique, agissant sans doute par l'alcool potassé, qu'elles doivent renfermer, un moyen sûr d'obtenir exclusivement les nitriles acryliques β-oxyalcoylés. Cette circonstance heureuse nous avait déjà été révélée par les essais de saponification des nitriles acétyléniques au moyen de la potasse alcoolique. au cours desquels nous avions remarqué que toujours une partie du nitrile traité fixait une molécule d'alcool.

L'hydrolyse des nitriles acryliques oxyalcoylés que nous avons ainsi obtenus permet d'établir nettement leur constitution.

a) Si l'on chauffe au bain-marie bouillant, pendant quelques heures, un des nitriles oxyalcoylés aromatiques (obtenus à partir du nitrile phénylpropiolique) avec de l'acide sulfurique étendu, ils se dédoublent par hydratation avec formation de cyanacétophénone ; exemple :

$$C^6H^5.C(OCH^3):CH.CN + H^2O = CH^3OH + C^6H^5.CO.CH^2.CN.$$

Nitrile phénylméthoxyacrylique. — Alcool. — Cyanacétophénome.

b) L'hydrolyse des composés de la série grasse est beaucoup plus difficile à réaliser. Le nitrile amyléthoxyacrylique est à peine attaqué au bain-marie bouillant par l'acide sulfurique à 10 °/₀. L'action de l'acide à 20 °/₀ est encore très lente. Avec l'acide à 50 °/₀, le nitrile s'est trouvé complètement décomposé, après trois heures de chauffe; on a retrouvé son produit de dédoublement, la méthylamylcétone $C^5H^{11}.CO.CH^3$:

$$C^5H^{11}.C(OC^2H^5):CH.CN + 3H^2O = NH^3 + CO^2 + C^2H^5OH + C^5H^{11}.CO.CH^3$$

Nitrile amyléthoxyacryl que. Méthylamylcétone.

Condsneation dss nitriles acétyléniqnee aveo lss phénols. Méthods générals ds synthèss des nitriles acryliqnes β-oxyphénolés β-substitnés.

Comme les alcools, nous avons reconnu, M. Lazennec et moi, que les phénols R'OH peuvent fournir, avec les nitriles acétyléniques $R.C \equiv C.CN$, des composés d'addition analogues $R.C(OR'):CH.CN$. Pour effectuer la réaction, on chauffe vers 120° le nitrile avec le phénol sodé correspondant, en présence d'un grand excès du même phénol. L'orthocrésol, par exemple, fournit, par condensation avec le nitrile hexylpropiolique $C^6H^{13}.C \equiv C.CN$, le nitrile β-hexyl β-orthocrésoxyacrylique $C^6H^{13}.C(OC^6H^4.CH^3):CH.CN$.

L'action des acides ou des alcalis permet d'établir la constitution de ces composés :

a) L'attaque des corps de la série grasse par les acides étendus est des plus lentes. Avec l'acide à 25 °/₀, le nitrile amyléthoxyacrylique a été retrouvé intact après deux heures de chauffe au bain-marie. En traitant le même composé, dans les mêmes conditions, par l'acide à 50 °/₀, nous avons observé la formation de méthylamylcétone, selon l'équation suivante :

$$C^5H^{11}C(OC^6H^5):CH.CN + 3H^2O = C^5H^{11}.CO.CH^3 + CO^2 + NH^3.$$

Nitrile amyl β-phénoxyacrylique. Méthylamylcétone.

b) En chauffant à reflux le nitrile phénylphénoxyacrylique $C^6H^5.C(OC^6H^5):CH.CN$ avec de la potasse alcoolique, nous avons obtenu, par substitution d'une molécule d'alcool à une molécule de phénol dans ce composé, le nitrile β-phényl β-éthoxyacrylique $C^6H^5.C(OC^2H^5):CH.CN$. Ce fait singulier n'a pas laissé que de nous surprendre. Comme la constitution du nitrile éthoxylé a été établie précédemment, la réaction de substitution fixe clairement, du même coup, la constitution du nitrile phénoxylé lui-même.

On observe d'ailleurs, en même temps, la production d'acétophénone et de phénol, qui ont pris naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^5C.(OC^6H^5):CH.CN + 3H^2O = C^6H^5.CO.CH^3 + C^6H^5OH + CO^2 + NH^3.$$

Nitrile phényl-phénoxyacrylique. Acétophénone. Phénol.

Condsnsation dss amidee aoétyléniqnss avso les phénols. Méthods générale ds synthées d'amidss aoryliqnss β-eubstitnéss β-oxyphénolées.

J'ai montré, en collaboration avec M. Lazennec, que, de même que les nitriles acétyléniques, les amides acétyléniques $R.C \equiv C.CONH^2$ pouvaient donner, avec les phénols R'OH, des produits de condensation analogues $R.C(OR'):CH.CONH^2$. La réaction

s'opère quand on chauffe l'amide avec le phénol sodé correspondant dissous dans un grand excès du même phénol. C'est ainsi, par exemple, qu'avec le gaïacol et l'amide phénylpropiolique $C^6H^5.C\equiv C.CONH^2$, on obtient l'amide β-phényl β-gaïacoxyacrylique $C^6H^5.C(OC^6H^4.OCH^3):CH.CONH^2$.

L'hydrolyse permet d'établir facilement la constitution de ces composés. Ils sont complètement hydrolysés à chaud par l'acide sulfurique à 10 %. Il y a mise en liberté de phénol R'OH et formation d'acétone correspondante $R.CO.CH^3$:

$$R.C(OR') : CH.CONH^2 + 2H^2O = R.CO.CH^3 + R'OH + CO^2 + NH^3.$$

Amide acrylique β-oxyphénolée. Acétone. Phénol.

Condensation des nitriles acétyléniques avec les amines. Méthode générale de synthèse de nitriles acryliques β-aminosubstitués β-substituée. Nouvelle méthode d'hydratation de la liaison acétylénique.

En collaboration avec M. I. Lazennec, j'ai trouvé que les nitriles acétyléniques $R.C\equiv C.CN$ réagissent avec énergie sur les amines primaires $R.NH^2$ ou secondaires $R.NH.R'$, en donnant des nitriles acryliques β-aminosubstitués β-substitués. La réaction s'opère exactement molécule à molécule, et les rendements sont théoriques.

En agissant sur le nitrile phénylpropiolique, par exemple, la pipéridine fournit le nitrile β-phényl-β-pipéridylacrylique, d'après l'équation suivante :

$$C^6H^5.C\equiv C.CN + NH(C^5H^{10}) = C^6H^5.\underset{\displaystyle NC^5H^{10}}{C}:CH.CN$$

Les nouveaux composés sont des corps neutres, très facilement hydrolysables, avec formation, en quantité théorique, de nitrile β-cétonique correspondant, et régénération de l'amine mise en œuvre, ce qui établit leur constitution, ex. :

$$C^6H^5.\underset{\displaystyle NC^5H^{10}}{C}=CH.CN + H^2O = C^6H^5.CO.CH^2.CN + NH.C^5H^{10}.$$

Nitrile β-phényl-β-pipéridylacrylique. Cyanacétophénone. Pipéridine.

En définitive, partant d'un composé acétylénique $-C\equiv C-$, nous arrivons à un composé cétonique $-CO.CH^2-$. Il y a là une nouvelle et excellente méthode d'hydratation de la liaison acétylénique, dont la généralisation nous paraît appelée à rendre de grands services.

Condensation des éthers-sels acétyléniques avec les amines. Nouvelle méthode de passage des éthers-sels acétyléniques aux éthers β-cétoniques.

Nous avons appliqué aux éthers-sels acétyléniques $R.C\equiv C.CO^2R'$ la méthode d'hydratation que nous avons découverte en étudiant les nitriles acétyléniques. Les éthers-sels acétyléniques s'unissent facilement aux amines primaires ou secondaires, en

donnant des éthers acryliques β-substitués β-aminosubstitués. La réaction a lieu molécule à molécule, et les rendements sont sensiblement quantitatifs. Exemple :

$$C^5H^{11}.C\equiv C.CO^2C^2H^5 + NH^2.CH^2.C^6H^5 = C^5H^{11}.C:CH.CO^2C^2H^5.$$
$$NH.CH^2.C^6H^5$$

Amylpropiolate d'éthyle. Benzylamine. β-amyl β-benzylamino-acrylate d'éthyle.

Les composés ainsi obtenus sont des corps neutres, très facilement hydrolysables, avec formation, en quantité théorique, de l'éther β-cétonique correspondant, et régénération de l'amine initialement employée; exemple :

$$C^5H^{11}.C:CH.CO^2C^2H^5 + H^2O = C^5H^{11}.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + NH^2.CH^2.C^6H^5$$
$$NH.CH^2.C^6H^5$$

β-amyl β-benzylamino-acrylate d'éthyle. Caproylacétate d'éthyle. Benzylamine.

La réaction constitue une nouvelle et excellente méthode de passage des éthers-sels acétyléniques $R.C\equiv C.CO^2R'$ aux éthers β-cétoniques $R.CO.CH^2CO^2R'$.

MM. Ruhemann et Cunnington avaient déjà obtenu, en faisant agir la diéthylamine sur le phénylpropriolate d'éthyle, un composé analogue à ceux que nous avons préparés. Mais ils l'avaient considéré à tort comme un corps basique, capable de donner, avec l'acide chlorhydrique, un chlorhydrate. Nous avons montré que le chlorhydrate que ces auteurs avaient eu entre les mains n'était autre que le chlorhydrate de diéthylamine, résultant de l'hydrolyse du composé, conformément à la réaction que nous avons découverte.

Action de l'hydroxylamine sur les aldéhydes et les acétones acétyléniques. Nouvelles méthodes de synthèse des isoxazols.

Les aldéhydes acétyléniques $R.C\equiv C.CHO$ fournissent directement, sous l'action de l'hydroxylamine, des isoxazols, par isomérisation immédiate des oximes acétyléniques initialement formées (¹). L'aldéhyde amylpropiolique, par exemple, donne ainsi le 5-amylisoxazol (Ch. Moureu et R. Delange) :

$$C^5H^{11}.C\equiv C.CHO \rightarrow C^5H^{11}.C\equiv C.CH{=}N{-}OH \rightarrow C^5H^{11}.C\overset{5}{\diagup}\!\!O\!\!\diagdown\overset{1}{N}\ (\text{CH}^4{=}\text{CH}^3)$$

Aldéhyde amylpropiolique. Oxime amylpropiolique. 5-amylisoxazol.

(¹) M. L. Claisen a pu cependant isoler l'oxime phénylpropiolique; il a constaté que, sous l'action d'une goutte d'alcali, elle se transforme instantanément en phénylisoxazol. L'aldéhyde propiolique $HC\equiv C.CHO$, au contraire, lui a fourni directement l'isoxazol simple C^3H^3NO.

Par une réaction en tout semblable, les acétones fouraissent également des isoxazols (Ch. Moureu et M. Brachin); exemple :

$C^6H^5.C \equiv C.CO.CH^3 \rightarrow C^6H^5C \equiv C.C(=N-OH).CH^3 \rightarrow$ (CH—C.CH³ / C⁶H⁵.C—N / O)

Acétylphénylacétylène. Oxime acétylénique. Méthylphénylisoxazol.

Aotion des hydrazines sur les aoétones aoétyléniques.
Nouvelle methode de synthèse des pyrazols.

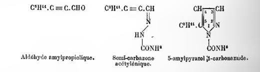
Sous l'action des hydrazines, les acétones acétyléniques $R.C \equiv C.CO.R'$ fournissent directement des pyrazols, par isomérisation immédiate des hydrazones acétyléniques initialement formées. Le benzoylphénylacétylène et la phénylhydrazine, par exemple, donnent ainsi le **1-3-5-diphénylpyrazol** (Ch. Moureu et M. Brachin) :

$C^6H^5.C \equiv C.CO.C^6H^5$ $C^6H^5.C \equiv C.C(=NH-HNC^6H^5).C^6H^5$ (CH—C.C⁶H⁵ / C⁶H⁵.C—CH / NC⁶H⁵)

Benzoylphénylacétylène. Hydrazone acétylénique. 1-3-5-triphénylpyrazol.

Action de la semi-oarbazide sur les aldéhydes et les aoétones aoétyléniques.

En collaboration avec M. Delange, j'ai montré que les aldéhydes acétyléniques $R.C \equiv C.CHO$, en agissant sur la semi-carbazide (chlorhydrate + acétate de soude), fournissent des corps répondant à la formule brute des semi-carbazones correspondantes. Comme ces composés ne régénèrent pas la semi-carbazide (ni même l'hydrazine) quand on les chauffe au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique, nous les considérons comme possédant une structure cyclique, les semi-carbazones ayant pris naissance transitoirement; exemple :



Aldéhyde amylpropiolique. Semi-carbazone acétylénique. 5-amylpyrazol 1-carbonamide.

En faisant réagir le benzoylœnanthylidène $C^5H^{11}C \equiv C.CO.C^6H^5$ sur la semi-carbazide (chlorhydrate + acétate de soude), nous avons observé la formation de deux composés azotés distincts : d'une part, l'hydrazodicarbonamide $NH^2CO.NH.NH.CONH^2$ de M. Thiele, et, de l'autre, l'amylphénylpyrazol, lequel est identique au composé qui prend naissance dans l'action de l'hydrazine simple sur la même acétone acétylénique. Nous expliquons

le mécanisme de la formation du pyrazol en admettant qu'il y a d'abord production d'une semi-carbazone, et que la chaîne se ferme ensuite avec élimination d'acide cyanique CONH :

$C^5H^{11}.C \equiv C.CO.C^6H^5$

Benzoylœnanthylidène.

$C^5H^{11}.C \equiv C.C.C^6H^5$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad N$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$
$NH^2CO.NH$

Semi-carbazone acétylénique.

$CH \overset{4\ \ 3}{=\!=} C.C^6H^5$
$C^5H^{11}.C \overset{5\ 1\ 2}{\ } N$ + CONH.
NH

5-amyl 3-phényl pyrazol.

Quant à l'acide cyanique, en présence de l'acétate de soude, il donne du cyanate de soude, qui. en agissant sur le chlorhydrate de semi-carbazide, forme l'hydrazodicarbonamide.

Action des hydrazines sur les nitriles acétyléniques.
Méthode générale de synthèse des pyrazolonimines.

En collaboration avec M. Lazennec, j'ai trouvé que les nitriles acétyléniques $R.C \equiv C.CN$ agissent sur les hydrazines en donnant des corps cycliques, qui ne sont autres que les imines des pyrazolones. Il y a d'abord formation d'un composé non cyclique, par fixation de l'hydrazine sur la liaison acétylénique, et ce composé s'isomérise aussitôt en fermant sa chaîne; exemple :

$C^5H^{11}.C \equiv C.CN$ → $C^5H^{11}.C : CH.CN$ (NH — NHC^6H^5) → $CH \overset{4\ 3}{=\!=} C : NH$, $C^5H^{11}.C \overset{5\ 1\ 2}{\ } NC^6H^5$, NH

Nitrile amylpropiolique. — Composé intermédiaire. — 2-phényl 5-amyl 3-pyrazolonimine.

Action des hydrazines sur les éthers acétyléniques et les amides acétyléniques.
Nouvelles méthodes de synthèse et constitution des pyrazolones.

M. Rothenburg a montré que le phénylpropiolate d'éthyle $C^6H^5.C \equiv C.CO^2C^2H^5$, traité par les hydrazines, donne des pyrazolones, et que celles-ci sont identiques aux pyrazolones obtenues à partir du benzoylacétate d'éthyle $C^6H^5.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$. Nous avons généralisé cette observation, M. Lazennec et moi, en l'étendant à divers éthers acétyléniques de la série grasse, et l'on peut dire que tous les éthers acétyléniques $R.C \equiv C.CO^2R'$, sous l'action des hydrazines, fournissent des pyrazolones, lesquelles sont identiques à celles qui prennent naissance en partant des éthers β-cétoniques $R.CO.CH^2.CO^2R'$.

En faisant agir l'hydrate d'hydrazine sur les amides acétyléniques $R.C \equiv C.CONH^2$, nous avons obtenu, avec élimination d'ammoniaque, encore les mêmes pyrazolones qu'à partir des éthers acétyléniques ou des éthers β.cétoniques.

Il se trouve, d'autre part, que ces pyrazolones sont non pas identiques, mais isomériques avec celles que nous avons obtenues à partir des éthers acryliques β-oxyalcoylés $R.C(OR') : CH.CO^2R'$ (voir plus haut). Le mécanisme de leur formation et

leur constitution en découlent immédiatement : les hydrazines se fixent sur la liaison acétylénique, et il y a ensuite élimination d'alcool ou d'ammoniaque, avec fermeture de chaîne ; exemple :

$$C^6H^5.C \equiv C.CO^2C^2H^5 \rightarrow C^6H^5.C(-NH-NHC^6H^5):CH.CO^2C^2H^5 \rightarrow \text{CH—CO, } C^6H^5.C, NC^6H^5, NH \text{ (cycle)}$$

Phénylpropiolate d'éthyle. — Composé intermédiaire. — 2-5-diphényl 3-pyrazolone.

$$C^5H^{11}.C \equiv C.CONH^2 \rightarrow C^5H^{11}.C(-NH-NH^2):CH.CONH^2 \rightarrow \text{CH—CO, } C^5H^{11}.C, NH, NH \text{ (cycle)} + NH^3$$

Amylpropiolamide. — Composé intermédiaire. — 5-amyl 3-pyrazolone.

Ces recherches établissent nettement la constitution des pyrazolones, qu'on avait envisagées à tort, jusqu'ici, comme des composés possédant une double liaison entre un atome de carbone et un atome d'azote du noyau pentagonal. Elles éclairent en outre le mécanisme de la formation des pyrazolones par l'action des hydrazines sur les éthers β.cétoniques $R.CO.CH^2.CO^2R'$; ceux-ci agissent sous leur forme tautomérique $R\,C(OH):CH.CO^2R'$, et l'élimination d'eau, qui marque la première phase de la réaction, a lieu entre l'atome d'hydrogène de l'hydrazine et l'oxhydryle :

$$-C(OH)\cdot CH + HNH{-}N\langle \;=\; -C(-NH{-}N\langle):CH + H^2O.$$

III. — RÉACTIONS DE DÉDOUBLEMENT, AVEC OU SANS PERSISTANCE DE LA FONCTION ACÉTYLÉNIQUE.

Lorsque deux fonctions coexistent dans le même composé, on sait qu'elles s'influencent toujours réciproquement, dans une mesure qui varie avec la nature des deux fonctions et leurs positions relatives dans la molécule. Des faits de cet ordre s'observent avec netteté lorsque, dans une molécule, une fonction acétylénique est immédiatement contiguë à une autre fonction. Les réactions suivantes, que nous avons observées dans l'action des alcalis sur divers composés acétyléniques, sont, à cet égard, particulièrement intéressantes à signaler.

Action des alcalis sur les aldéhydes et acétones acétyléniques.

a) Les aldéhydes acétyléniques sont plus ou moins nettement décomposés, sous l'action des alcalis, en acide formique et carbure acétylénique; exemple :

$$C^5H^{11}.C \equiv C.CHO + KOH = C^5H^{11}.C \equiv CH + H.CO^2K.$$

Aldéhyde amylpropiolique. — Œnanthylidène. — Formiate de K.

Il en est de même de certaines acétones acétyléniques :

L'acétylphénylacétylène est dédoublé ainsi, quantitativement, en phénylacétylène et acide acétique (Ch. Moureu et R. Delange) :

$$C^6H^5.C \equiv C.CO.CH^3 + KOH = C^6H^5.C \equiv CH + CO^2K.CH^3.$$

Acétyl-phénylacétylène. Phénylacétylène. Acétate de K.

Ces dédoublements sont à rapprocher de l'action des alcalis sur le chloral, lequel est, dans les mêmes conditions, décomposé en chloroforme et acide formique :

$$CCl^3.C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O} + KOH = H.CCl^3 + H.CO^2K.$$

Chloral. Chloroforme. Formiate de K.

b) Le plus souvent, le mode de dédoublement des acétones et même des aldéhydes acétyléniques par les alcalis est moins simple. Il y a d'abord fixation d'eau sur la liaison acétylénique, avec formation transitoire d'une β-dicétone (celle-ci n'a pu être isolée, mais il n'est pas douteux qu'elle prend naissance dans une première phase) ; la β-dicétone se dédouble ensuite, à la façon habituelle, en un acide et une acétone à fonction simple (Ch. Moureu et R. Delange) ; exemple :

$$C^6H^5.C \equiv C.CO.C^6H^5 \rightarrow C^6H^5.CO.CH^2.CO.C^6H^5 \rightarrow C^6H^5.CO.CH^3 + CO^2H.C^6H^5.$$

Benzoylphénylacétylène. Dibenzoylméthane. Acétophénone. Ac. benzoïque.

Si l'acétone acétylénique traitée n'est pas symétrique, nous avons observé que deux acides et deux acétones prennent naissance simultanément; exemple:

$$C^5H^{11}.C \equiv C.CO.CH^3 \qquad C^5H^{11}.CO.CH^2.CO.CH^3 \begin{cases} \nearrow C^5H^{11}.CO^2H + CH^3.CO.CH^3 \\ \searrow C^5H^{11}.CO.CH^3 + CO^2H.CH^3 \end{cases}$$

Acétylœnanthylidène. Acétyl-caproyl-méthane. Ac. caproïque. Acétone ordinaire, Méthylamylacétone. Acide acétique.

Action des alcalis sur les acides acétyléniques. — La potasse, en solution aqueuse concentrée, attaque rapidement les acides acétyléniques $R.C \equiv C.CO^2H$ à chaud : ils sont dédoublés ainsi, grâce à la formation passagère d'acides β-cétoniques $R.CO.CH^2.CO^2H$, en une acétone et anhydride carbonique (qui reste à l'état de carbonate alcalin) (Ch. Moureu et R. Delange); exemple :

$$C^5H^{11}.C \equiv C.CO^2H \rightarrow C^5H^{11}.CO.CH^2.CO^2H \rightarrow C^5H^{11}.CO.CH^3 + CO^2.$$

Acide amylpropiolique. Acide caproylacétique. Méthyl-amylcétone.

On ne retrouve, parmi les produits de la réaction, que des traces de l'acide β-cétonique qui s'est momentanément produit. Rappelons-nous, au contraire (voir plus haut), que l'action de la potasse alcoolique sur les acides acétyléniques donne régulièrement naissance aux acides β-cétoniques $RCO.CH^2.CO^2H$. Nous devons ajouter, d'ailleurs, que, même avec la potasse alcoolique, une partie de l'acide acétylénique subit toujours le dédoublement en acétone et anhydride carbonique (1).

(1) L'acide sulfurique fumant attaque également, et avec une grande énergie, les acides acétyléniques. L'acide amylpropiolique $C^5H^{11}.C \equiv C.CO^2H$ fournit ainsi, entre autres produits (parmi lesquels un acide sulfoné), de l'acide caproïque $C^5H^{11}.CO^2H$ (Ch. Moureu et R. Delange).

IV. — Observations générales.

On voit, par ce qui précède, à quelle multitude de réactions variées — réactions de condensation et réactions de dédoublement — se prêtent les composés possédant la fonction acétylénique, et quel intérêt il y avait à reprendre leur étude générale et méthodique. Les carbures acétyléniques, matières premières de toutes ces recherches, sont de précieux agents de synthèse. Leur mise en œuvre présente, à la vérité, de réelles difficultés pratiques. Mais bon nombre de réactions que j'ai découvertes sont d'une grande netteté, et s'effectuent avec d'excellents rendements; en outre, dans la plupart des cas, il est possible de récupérer en majeure partie le carbure resté intact.

J'ai réussi, dans une large mesure, à améliorer les méthodes de préparation des principaux carbures. Toutefois, l'obtention de la plupart d'entre eux est encore pénible et onéreuse. Un progrès décisif sera réalisé le jour où l'on saura préparer commodément les carbures acétyléniques au moyen de l'acétylène, que l'Industrie, depuis les beaux travaux de M. Moissan, livre à un prix minime sous forme de carbure de calcium.

Quoi qu'il en soit, mes recherches montrent que, d'ores et déjà, la Synthèse organique, déjà si riche, a dans son domaine une voie féconde de plus.

Ces travaux ont été presque tous exposés en détail dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*. Voici, par ordre chronologique, les indications bibliographiques des mémoires publiés dans ce Recueil :

1901. — [3], t. XXV, p. 99, 302, 418.
1902. — [3], t. XXVII, p. 360, 374, 377.
1903. — [3], t. XXIX, p. 648, 663, 665, 666, 669, 672, 676, 677.
1904. — [3], t. XXXI, p. 170, 343, 493, 509, 517, 521, 525, 1327, 1334, 1336.
1905. — [3], t. XXXIII, p. 131, 142, 146, 151.
1906. — [3], t. XXXV, p. 520, 527, 532, 536, 843.

Voir en outre :
J. Pharm. Ch. [6], t. XX, p. 85, 1904; [6], t. XXI, p. 419, 1905;
Revue générale des Sciences pures et appliquées, 15 août 1904, p. 722.

III. — RECHERCHES SUR LA PYROCATÉCHINE

L'ensemble de ces recherches sur la pyrocatéchine, le plus simple des diphénols ortho, peut être divisé en quatre parties principales :

1° La première partie a pour objet de préciser dans quelques cas, notamment dans celui du vératrol et de l'éthane-pyrocatéchine, l'action directrice des fonctions éther sur les agents substituants ;

2° Les acétals diphénoliques n'avaient guère fait jusqu'ici l'objet de recherches spéciales. J'ai obtenu le plus simple de tous, la méthylène-pyrocatéchine, et étudié en détail la glyoxaldipyrocatéchine, qui était également inconnue ;

3° L'étude de certains éthers-oxydes de la pyrocatéchine à fonction aldéhyde, acétone ou acétal, m'a fourni des acétals mixtes alcooliques-phénoliques, à structure cyclique, qui sont les premiers corps connus de cette nature;

4° Enfin l'étude de ces mêmes substances, poursuivie méthodiquement, m'a conduit à la découverte de composés à noyau bioxygéné, hexagonal et symétrique, classe de corps présentant des réactions de dédoublement intéressantes, et dont le premier terme est l'éthène-pyrocatéchine.

I. — Dérivés nouveaux de substitution. Constitution chimique de ces dérivés.

1. — Vératrylamine et composés qui s'y rattachent.

J'ai observé que le vératrol

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OCH^3\ (1)\\ OCH^3\ (2)\end{matrix}\right.$$

est attaqué très facilement, à froid, par l'acide nitrique concentré ou étendu. L'acide nitrique fumant produit toujours un dérivé dinitré; nous y reviendrons plus loin (voir *vératrylène-diamine*). L'acide ordinaire forme surtout un dérivé mononitré, qui prend également naissance quand on se sert d'acide étendu de son volume et même de deux fois son volume d'eau.

Le mononitrovératrol a déjà été préparé par Tiemann, d'une part, et par Mastmoto, de l'autre; ces auteurs se sont bornés à le mentionner.

En le réduisant par l'étain-acide chlorhydrique, j'ai obtenu l'amine correspondante, que j'ai appelée vératrylamine, et dont j'ai décrit le chloroplatinate et le dérivé benzoylé. Cette base, diazotée en présence d'acide bromhydrique et de cuivre précipité, m'a fourni le dérivé bromé correspondant.

Le chlorure du diazoïque de la vératrylamine, traité par le cyanure cuivreux, donne

le dérivé cyané correspondant, lequel est identique au nitrile obtenu antérieurement par Garelli dans une réaction complètement différente.

Saponifié par la potasse alcoolique, ce nitrile fournit un acide identique à l'acide vératrique, dont j'ai ainsi réalisé la synthèse totale.

Comme on sait que, dans l'acide vératrique, le carboxyle CO^2H occupe la position (4), il en sera de même pour le groupe NH^2 dans la vératrylamine, et pour le groupe NO^2 pour le nitrovératrol d'où nous étions parti :

OCH^3 (1), OCH^3 (2), CO^2H (4)	OCH^3 (1), OCH^3 (2), NH^2 (4)	OCH^3 (1), OCH^3 (2), NO^2 (4)
Acide vératrique.	Vératrylamine.	Nitrovératrol.

2. — Vératrylène-diamine et composés qui s'y rattachent.

D'après Merck, l'action de l'acide nitrique fumant sur le vératrol fournirait le dérivé mononitré. J'ai constaté, au contraire, qu'il y a d'emblée formation de dinitrovératrol, même si l'on refroidit énergiquement le mélange.

Le dinitrovératrol qui prend ainsi naissance a déjà été mentionné par plusieurs auteurs (Tiemann et Rossin, Heinisch, Merck), qui l'ont décrit avec des points de fusion différents. Je l'ai obtenu pur et toujours identique à lui-même; il fond à 129°-130°.

Réduit par l'étain acide chlorhydrique, le dinitrovératrol fournit la diamine correspondante, que j'ai appelée vératrylène-diamine.

Cette base donne, avec la phénanthrène-quinone, la vératrylène-phénanthrazine.

Traitée par l'acide acétique à l'ébullition, elle fournit l'éthénylvératrylène-amidine.

Enfin, le chlorhydrate de vératrylène-diamine, sous l'action de l'aldéhyde-benzoïque, donne la vératryl-benzaldéhydine.

Ces trois dernières réactions sont caractéristiques; elles établissent nettement que la vératrylène-diamine est une diamine-ortho.

Il est clair, dès lors, que dans notre dinitrovératrol, les deux groupes NO^2 sont égalemeat en position ortho l'un par rapport à l'autre.

3. — Ethane-pyrocatéchine et dérivés.

Etant donné l'éthane-pyrocatéchine de Vorländer,

$$C^6H^4 \begin{cases} (1)\ O.CH^2 \\ \qquad\quad | \\ (2)\ O.CH^2 \end{cases}$$

je me suis proposé d'étudier la stabilité de la chaîne oxygénée, et de préciser, dans la mesure du possible, son influence sur le noyau aromatique. J'ai été conduit ainsi à préparer un certain nombre de produits de substitution nouveaux, dont j'ai établi la constitution avec certitude.

J'ai observé que l'éthane pyrocatéchine est à peine attaquée par le permanganate de

potasse. L'acide chromique en solution acétique, au contraire, détruit complétement la molécule, avec formation d'acides oxalique et carbonique. L'acide iodhydrique l'attaque très difficilement à l'ébullition.

Le perchlorure de phosphore, sous l'influence d'une douce chaleur, réagit molécule à molécule, et comme une simple source de chlore, sur l'éthane-pyrocatéchine; il y a formation de produits chlorés, et mise en liberté d'une molécule d'acide chlorhydrique et de trichlorure de phosphore.

Substitution dans la chaîne oxygénée. — Pour préparer d'une façon sûre des dérivés de substitution dans la chaîne oxygénée, j'ai procédé par voie synthétique. La dibromhydrine $CH^2Br.CHBr.CH^2OH$, en agissant sur la pyrocatéchine en présence d'un alcali, m'a fourni le composé alcoolique

$$C^6H^4 \begin{cases} (1)\, O.CH^2 \\ \qquad\quad | \\ (2)\, O.CH.CH^2OH \end{cases}.$$

C'est un corps très bien cristallisé, dont j'ai préparé également l'éther acétique.

Substitution dans le noyau benzénique. Nitroéthane-pyrocatéchine. — L'acide nitrique ordinaire, en agissant sur l'éthane-pyrocatéchine, donne un dérivé mononitré, que Vorländer avait décrit, sans en établir la constitution.

Aucun dérivé de l'éthane-pyrocatéchine n'étant auparavant connu, la question a été longue et difficile à résoudre. Voici la méthode que j'ai suivie :

D'une part, l'aldéhyde protocatéchique, dont la constitution est connue, a été transformée, par l'action du bromure d'éthylène en présence de soude alcoolique, en éther éthylénique correspondant ou aldéhyde-éthane-pyrocatéchique, homologue du pipéronal dans le noyau oxygéné, que j'ai appelé homopipéronal; ce dernier a été converti en oxime par l'action de l'hydroxylamine, et l'oxime, par déshydratation, en nitrile (nitrile homopipéronylique).

D'autre part, la nitroéthane-pyrocatéchine a donné, par réduction, l'aminoéthane-pyrocatéchine, dont le diazoïque, traité par le cyanure cuivreux, a fourni un nitrile qui a été comparé au précédent.

Les deux nitriles obtenus à partir de l'aldéhyde protocatéchique et de la nitroéthane-pyrocatéchine se sont trouvés identiqnes. La constitution de celle-ci et de tous ses dérivés en découle immédiatement : les groupes substituants dans le noyau aromatique sont situés en position (4), comme l'est le groupe aldéhydique dans l'aldéhyde protocatéchique :

CH
CH C.OH
CHO.C C.OH
CH

Aldéhyde protocatéchique

CH O
C
CH CH²
(NO²)C CH²
C
CH O

Nitroéthane pyrocatéchine.

On voit, par ce qui précède, que l'éthane-pyrocatéchine se comporte, à la stabilité près, comme un simple éther dialcaolique d'orthodiphénol.

II. — Acétals phénoliques.

1. — Méthylène-pyrocatéchine $C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}(1)\,O\\(2)\,O\end{smallmatrix}\right\rangle CH^2$.

Ce composé, qui n'est autre que l'acétal méthylénique de la pyrocatéchine, présente un intérêt particulier, en ce sens qu'il constitue le noyau commun au safrol, à l'isosafrol, au pipéronal, et à l'apiol.

J'ai réussi, avec beaucoup de difficultés, à le préparer en faisant réagir l'iodure de méthylène sur la pyrocatéchine disodée en présence d'alcool absolu. M. Mamelli a obtenu dans ces derniers temps le même corps par une méthode toute différente.

2. — Glyoxaldipyrocatéchine $C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}(1)\,O\\(2)\,O\end{smallmatrix}\right\rangle CH.CH\left\langle\begin{smallmatrix}O\,(1)\\O\,(2)\end{smallmatrix}\right\rangle C^6H^4$.

J'ai préparé ce diacétal en faisant réagir le tétrabromure d'acétylène $CHBr^2.CHBr^2$ sur la pyrocatéchine en présence d'un alcali. Le nom que je lui ai donné vient de ce qu'il peut être considéré comme résultant de l'union d'une molécule de glyoxal et de 2 mol. de pyrocatéchine, uvec élimination de 2 mol. d'eau.

L'hydrolyse de ce composé par l'acide sulfurique dilué a fourni des résultats aussi intéressants qu'inattendus. Il y a formation d'acide orthoxyphénoxyacétique et mise en liberté de pyrocatéchine. J'explique comme il suit, en trois phases, le mécanisme de cette singulière réaction :

$$1^o\quad C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right\rangle CH.CH\left\langle\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right\rangle C^6H^4 + H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right\rangle CH.CHO + C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}\right. ;$$

$$2^o\quad C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right\rangle CH.CHO + H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}OH\\O.CHOH.CHO\end{smallmatrix}\right. ;$$

$$3^o\quad C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}OH\\O.CHOH.CHO\end{smallmatrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}OH\,(1)\\O.CH^2.CO^2H\,(2)\end{smallmatrix}\right. .$$

Acide orthoxyphénoxyacétique.

Si cette explication est exacte, l'aldéhyde glyoxal-monopyrocatéchine

$$C^6H^4\left\langle\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right\rangle CH.CHO,$$

qui marque la seconde phase de la réaction, doit fournir, par l'hydrolyse directe, l'acide orthoxyphénoxyacétique. Par hydrolyse de l'acétal correspondant $[—CH(OC^2H^5)^2]$ résultant de l'action du dichloracétal $CHCl^2.CH(OC^2H^5)^2$ sur la pyrocatéchine disodée, M. Julius Hesse a obtenu un corps qu'il avait envisagé comme un dérivé trihydroxylé de la coumarone. J'ui démontré qu'il était en réalité identique à l'acide orthoxyphénoxyacétique de

synthèse, fait qui justifie l'explication que j'ai donnée du mécanisme de l'hydrolyse de la glyoxaldipyrocatéchine.

L'acide orthoxyphénoxyacétique, qui s'obtient directement par l'action de l'acide monochloracétique sur la pyrocatéchine monosodée, donne, avec le chlorure ferrique, une coloration bleue qui disparaît par l'action d'un alcali ou d'un carbonate alcalin. J'ai montré que cette réaction pouvait servir de base à un titrage alcalimétrique très exact de cet acide.

Dans les eaux-méres de sa préparation j'ai trouvé un nouvel acide, l'acide phéne-orthodioxyacétique $C^6H^4(O.CH^2.CO^2H)^2$.

III. — Ethers-oxydes a fonction aldéhydique, acétone ou acétal. Acétals mixtes alcooliques-phénoliques a structure cyclique.

a) Étant donné l'orthoxyphénoxyacétal

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O.CH^2.CH(OC^2H^5)^2\ (1) \\ OH\ (2) \end{matrix} \right. ,$$

je me suis proposé tout d'abord de rechercher quelle pourrait être l'influence exercée par la fonction acétal sur la fonction phénol demeurée libre. Aussi bien la position ortho de cette dernière devait-elle favoriser la réaction.

J'ai obtenu l'orthoxyphénoxyacétal en faisant agir l'acétal monochloré $CH^2Cl.CH(OC^2H^5)^2$ sur la pyrocatéchine monosodée. L'action de la chaleur sur ce composé est particulièrement intéressante. Dès la température de 210°, il perd 1 mol. d'alcool, en donnant un corps neutre insoluble dans les alcalis, de nature cyclique, l'éthoxyléthane-pyrocatéchine

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O.CH^2 \\ \quad | \\ O.CH(OC^2H^5) \end{matrix} \right. ,$$

qui est un acétal mixte alcoolique-phénolique. L'acide sulfurique dilué et bouillant hydrolyse lentement cette nouvelle substance en ouvrant la chaîne, avec formation de l'aldéhyde orthoxyphénoxyacétique également inconnue

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O.CH^2.CHO\ (1) \\ OH\ (2), \end{matrix} \right. ,$$

que j'ai isolée à l'état de pureté et dont j'ai préparé l'éther acétique.

Des eaux-méres de la préparation de l'othoxy-phénoxyacétal, j'ai extrait le diacétal $C^6H^4[OCH^2CH(OC^2H^5)^2]^5$, composé nouveau, facilement hydrolysable, dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

b) J'ai voulu généraliser le mode d'action de la chaleur sur l'orthoxyphénoxyacétal, et le mode d'hydrolyse de ce dernier. J'ai préparé à cet effet l'orthoxyphénoxyacétone

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O.CH^2.CO.CH^3\ (1) \\ OH\ (2) \end{matrix} \right.$$

en traitant la pyrocatéchine monosodée par l'acétone monochlorée $CH^2Cl.CO.CH^3$; ce nouveau composé a été caractérisé comme acétone-phénol par l'obtention de la phénylhydrazone, de l'oxime et de l'éther acétique. Traité par l'éther orthoformique naissant $H.C(OC^2H^5)^3$, résultant de l'action de l'alcool absolu sur le chlorhydrate d'éther imidoformique de Pinner $NH:CH(OC^2H^5).HCl$, il fournit le diéthylacétal correspondant, lequel, soumis à l'action de la chaleur, donne, par fermeture de la chaîne, la méthyléthoxyléthane-pyrocatéchine (acétal mixte alcoolique-phénolique), avec élimination d'une molécule d'alcool :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} O.CH^2.\overset{\overset{OC^2H^5}{|}}{C}.CH^3 \\ OH \quad \underset{OC^2H^5}{|} \end{matrix}\right. = C^2H^6O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix} O.CH^2 \\ | \\ O.\underset{OC^2H^5}{\overset{}{C}}.CH^3 \end{matrix}\right.$$

Cet acétal mixte, chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, régénère par hydrolyse l'orthoxyphénoxyacétone initiale, ce qui confirme sa constitution.

L'obtention d'acétals mixtes alcooliques-phénoliques de nature cyclique, en partant d'acétals à fonction phénol, et la formation d'une aldéhyde ou d'une acétone à fonction phénol par hydrolyse de ces acétals mixtes, constituent deux réactions curieuses, dont aucun exemple n'avait encore été mentionné.

IV. — Nouvelle classe de composés non saturés a noyau hexagonal bioxygéné et symétrique.

a) Le premier terme de cette nouvelle classse de composés est l'éthène-pyocatéchine

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} (1)\,O.CH \\ \| \\ (2)\,O.CH \end{matrix}\right. .$$

J'ai essayé en vain de l'obtenir en faisant agir le bibromure d'acétyléne $CHBr:CHBr$ sur la pyrocatéchine en présence des alcalis; une violente réaction se déclare, il se dégage un gaz spontanément inflammable à l'air, l'acétylène bromé $CH:CBr$, et je n'ai pu isoler aucun produit défini du mélange.

L'éthène-pyrocatéchine prend naissance en très petite quantité, avec élimiaation de HCl et formation d'acétate d'éthyle, quand on traite l'éthoxyléthane pyrocatéchine

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} O.CH^2 \\ | \\ O.CH.OC^2H^5 \end{matrix}\right. .$$

par le chlorure d'acétyle à l'ébullition.

J'ai trouvé un mode de préparation très avantageux de ce composé dans le traitement de l'orthoxyphénoxyaldéhyde par l'anhydride phosphorique

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} O.CH^2.CHO \\ OH \end{matrix}\right. = H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix} O.CH \\ \| \\ O.CH \end{matrix}\right. .$$

L'étbéne-pyrocatéchine fixe directement 2 at. de brome en donnant le bibromure

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup O.CHBr \\ | \\ \diagdown O.CHBr\end{matrix}.$$

Ce dernier, sous l'action de l'eau, se dédouble nettement en glyoxal, pyrocatéchine et acide bromhydrique :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup O.CH\,Br \\ | \\ \diagdown O.CH\,Br\end{matrix} + 2H^2O = C^6H^4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + \begin{matrix}CHO \\ | \\ CHO\end{matrix} + 2HBr.$$

La constitution de l'éthéne-pyrocatéchine se trouve ainsi établie, d'une manière indiscutable, tant par voie analytique que par voie synthétique.

b) Le second terme de la nouvelle classe de composés est la méthyléthéne-pyrocatéchine

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup O.CH \\ \| \\ \diagdown O.C.CH^3\end{matrix}.$$

J'ai préparé ce corps en partant de l'orthoxyphénoxyacétone par deux méthodes distinctes :

La première est une extension de celle qui m'a conduit à l'éthéne-pyrocatéchine à partir de l'orthoxyphénoxyaldéhyde; on déshydrate l'orthoxyphénoxyacétone par l'anhydride phosphorique :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup O.CH^2.CO.CH^3 \\ \diagdown OH\end{matrix} = H^2O + C^6H^4\begin{matrix}\diagup O.CH \\ \| \\ \diagdown O.C.CH^3\end{matrix}.$$

La deuxième méthode consiste à traiter l'orthoxyphénoxyacétone par le chlorure d'acétyle en présence d'éther orthoformique : il y a d'abord production du diéthylacétal de l'orthoxyphénoxyacétone, lequel, sous l'action de chlorure d'acétyle, perd 2 mol. d'alcool à l'état d'acétate d'éthyle ;

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup O.CH^2.\overset{OC^2H^5}{\overset{|}{C}} - CH^3 \\ \diagdown OH \quad\quad \underset{OC^2H^5}{|}\end{matrix} \rightarrow C^6H^4\begin{matrix}\diagup O.CH \\ \| \\ \diagdown O.C.CH^3\end{matrix} + 2C^2H^5OH.$$

On trouve, en outre, parmi les composés formés, de la pyrocatéchine, dont la production s'explique par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'ortboxyphénoxy-acétone, avec formation de monochloracétone.

La méthylétbéne-pyrocatéchine est un composé éthylénique, qui fixe directement 2 at. de brome en donnant le composé

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup O.CH\,Br \\ | \\ \diagdown O.CBr.CH^3\end{matrix}.$$

Ce dernier se dédouble, sous l'action de l'eau à l'ébullition, en pyrocatéchine, méthylglyoxal, et acide bromhydrique :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O.CHBr\\ \vert\\ O.CBr.CH^3\end{matrix}\right. + 2H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CHO\\ \vert\\ CO.CH^3\end{matrix} + 2HBr.$$

La constitution de la méthyléthène-pyrocatéchine se trouve ainsi établie par voie analytique et par voie synthétique.

Un de mes élèves, M. Lazennec, a préparé dernièrement, en déshydratant l'orthoxyphénoxyacétophénone, la phényléthène-pyrocatéchine

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O.CH\\ \Vert\\ O.C.C^6H^5\end{matrix}\right. ,$$

qui constitue ainsi le troisième corps connu de cette nouvelle famille.

Ces recherches ont été exposées en détail dans un mémoire d'ensemble publié aux *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XVIII, septembre 1899.

IV. — RECHERCHES SUR LES PRINCIPES CONSTITUANTS DE QUELQUES ESSENCES VÉGÉTALES

J'ai étudié, au point de vue de leur synthèse et de leur constitution, les principes constituants les plus importants de quelques essences végétales, à savoir : l'eugénol, phénol qui forme la majeure partie de l'essence de clous de girofle, et qui entre aussi dans plusieurs autres essences; le safrol, qui fait partie de l'essence de sassafras et de l'huile de camphre; l'estragol et l'anéthol, qui entrent dans la composition de l'essence d'anis, de fenouil, d'estragon, etc.

L'eugénol, le safrol et l'estragol forment, au point de vue chimique, un groupe très naturel. Ces trois corps, en effet, qui renferment dans leur molécule au moins une fonction éther-oxyde de phénol et une même chaîne latérale non saturée C^3H^5, fixée sur le noyau aromatique, possèdent en outre une propriété commune tout à fait caractéristique. Lorsqu'on les chauffe dans des conditions déterminées avec de la potasse alcoolique, on

les transforme en isomères dont le point d'ébullition est toujours plus élevé de 15° à 16° que celui du composé primitif. L'eugénol

$$C^6H^3 \begin{cases} C^3H^5 (4) \\ OCH^3 (2), \\ OH (1) \end{cases}$$

qui bout à 247°, fournit ainsi l'isoeugénol, bouillant à 262° (Tiemann).

Le safrol

$$C^6H^3 \begin{cases} C^3H^5 (4) \\ O \\ O \end{cases} CH^2 (1, 2),$$

bouillant à 232°, donne l'isosafrol, qui distille à 247° (Grimaux et Ruotte).

De même l'estragol

$$C^6H^4 \begin{cases} C^3H^5 (4) \\ OCH^3 (1) \end{cases},$$

qui bout à 216°, se convertit en isoestragol, identique à l'anéthol, lequel distille à 232° (Grimaux).

Les positions relatives des divers groupements attachés au noyau aromatique ayant été déterminées avec certitude par des expériences directes, seule la structure de la chaîne latérale non saturée restait à établir. Deux formules de constitution et deux seulement

$$(-\ CH^2.CH : CH^2) \qquad \text{et} \qquad (-\ CH : CH.CH^3)$$

étaient d'ailleurs possibles pour cette chaîne latérale.

MM. Tiemann et Kraaz établirent d'abord expérimentalement que l'isoeugénol était un dérivé propénylique ($-$ CH : CH.CH^3). Procédant par élimination, on en déduisait que l'eugénol lui-même était un dérivé allylique ($-$ CH^2.CH : CH^2). Par pure analogie, et en se basant uniquement sur la différence des points d'ébullition entre le safrol et l'isosafrol, on attribuait au premier la forme allylique ($-$ CH^2.CH : CH^2), et au second la forme propénylique ($-$ CH : CH.CH^3).

Quant à l'estragol et à l'anéthol, on savait, depuis la synthèse de l'anéthol par Perkin, que ce dernier était un propénylanisol, et lorsque M. Grimaux montra son isomérie avec l'estragol, le même raisonnement, appliqué à ce dernier, en faisait un allylanisol.

Tel était l'état de la question au moment où j'ai entrepris ce travail, en 1895. Je me suis proposé tout d'abord de préparer par synthèse, en partant de produits de constitution bien connus, des composés allyliques, et à les identifier ensuite avec les produits isomériques correspondants.

En second lieu, il m'a paru que des tentatives devaient être faites pour obtenir également par synthèse de nouveaux composés propényliques, ce qui établirait expérimentalement leur constitution générale.

De la sorte, le cercle des déductions par analogie et par élimination se trouverait resserré et remplacé par des données positives.

On va voir que j'ai pu réaliser en grande partie ces désiderata.

I. — Eugénol et i-oeugénol.

J'ai établi par synthèse directe que l'eugénol était un allylgaïacol. Après une série d'essais variés restés sans résultats, j'ai trouvé que, lorsqu'on fait réagir l'iodure d'allyle sur le vératrol, en présence de poudre de zinc, il y a formation d'un allylvératrol, lequel est identique à l'éther méthylique de l'eugénol ou méthyleugénol :

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3(1)\\OCH^3(2)\end{cases} + CH^2:CH.CH^2I = HI + C^6H^3\begin{cases}OCH^3(1)\\OCH^3(2)\\CH^2.CH:CH^2(4)\end{cases}$$

Vératol. — Iodure d'allyle. — Allylvératrol (Méthyleugénol).

L'acide iodhydrique ne s'élimine pas à l'état de liberté : au lieu de se dégager, il déméthyle une partie du vératrol, en donnant de l'iodure de méthyle, du gaïacol et même de la pyrocatéchine.

L'éther méthylique de l'eugénol, principe constituant de diverses essences végétales, et notamment de l'essence d'asarum, se trouve ainsi préparé par synthèse totale.

Par oxydation ménagée, il fournit successivement l'aldéhyde vératrique ou méthylvanilline et l'acide vératrique, ce qui réalise une nouvelle synthèse de ces deux composés. Je me suis assuré que, sous l'action de la potasse alcoolique à l'ébullition, le méthyleugénol synthétique était converti, comme le méthyleugénol naturel (Ciamician), en isométhyleugénol.

Puisque l'éther méthylique de l'eugénol est un allylvératrol, l'eugénol lui-même ne peut être qu'un allylgaïacol. D'autre part, la position relative des trois groupements latéraux n'est pas douteuse. On fabrique aujourd'hui, en effet, de grandes quantités de vanilline

$$C^6H^3\begin{cases}OH(1)\\OCH^3(2),\\CHO(4)\end{cases}$$

opération qui revient à transformer en groupement aldéhydique CHO la chaîne latérale hydrocarbonée C^3H^5.

La constitution de l'eugénol se trouve donc établie tout entière expérimentalement : elle est représentée par la formule :

$$C^6H^3\begin{cases}OH(1)\\OCH^3(2)\\CH^2.CH:CH^2(4)\end{cases}$$

II. — Safrol et isosafrol.

J'ai réalisé la synthèse de l'isosafrol en décomposant par la chaleur, dans des conditions expérimentales particulières, l'acide méthylène-homocaféique de Lorentz. L'isosafrol est donc identique à la propénylméthylène-pyrocatéchine :

$$C^6H^3\begin{cases}O(1)\\O(2)\end{cases}CH^2 \;\; \text{—} \; CH:C(CH^3).CO^2H(4) = CO^2 + C^6H^3\begin{cases}O(1)\\O(2)\end{cases}CH^2 \;\; \text{—} \; CH:CH.CH^3.$$

Par oxydation ménagée, il fournit le pipéronal

$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}O(1) \\ O(2)\end{matrix}\right\rangle CH^2 \\ \diagdown CHO(4),$$

principe constituant de diverses essences et notamment de l'essence d'héliotrope, dont une nouvelle synthèse totale se trouve ainsi effectuée.

D'autre part, on sait que le safrol, point de départ de la fabrication industrielle du pipéronal, sous l'action de la potasse alcoolique à l'ébullition, se convertit en isosafrol (Grimaux et Ruotte), dont le point d'ébullition est de 15° plus élevé. Par analogie avec ce que nous avons vu à propos de l'eugénol et l'isoeugénol, il faut en conclure que le safrol n'est autre que l'allylméthylène-pyrocatéchine.

$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}O(1) \\ O(2)\end{matrix}\right\rangle CH^2 \\ \diagdown CH^2.CH:CH^2(4)$$
Safrol.

$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}O(1) \\ O(2)\end{matrix}\right\rangle CH^2 \\ \diagdown CH:CH.CH^3(4).$$
Isosafrol.

J'ai réussi, à partir de la pyrocatéchine, a obtenir la méthyléne-pyrocatéchine

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\rangle CH^2,$$

noyau commun au safrol et à l'isosafrol (voir mes *Recherches sur la pyrocatéchine*). En raison des difficultés de sa préparation, je n'ai pu en obtenir une quantité suffisante pour tenter de remonter de la méthylène-pyrocatéchine au safrol.

Un de mes élèves, M. Delange, a obtenu dernièrement, en partant du safrol, un certain nombre de composés intéressants, notamment la propylpyrocatéchine, et des orthocarbonates

$$\left(\begin{matrix}-O \\ -O\end{matrix}\right\rangle C \left\langle\begin{matrix}OR \\ OR\end{matrix}\right).$$

III. — Estragol et anéthol.

L'estragol, d'aprés ce qui a été dit plus haut, doit étre identique au paraallylanisol

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OCH^3(1) \\ CH^2.CH:CH^2(4).\end{matrix}\right.$$

J'ai cherché à prouver cette constitution par synthèse directe.

J'ai tout d'abord songé, en collaboration avec M. Tardy, à appliquer la réaction que j'avais découverte à propos de l'eugénol. En chauffant au bain-marie de l'anisol $C^6H^5OCH^3$ avec de l'iodure d'allyle $CH^2I.CH:CH^2$, en présence de poudre de zinc, nous avons

observé une violente réaction, mais il nous a été impossible d'isoler aucun produit défini du mélange. Divers autres essais n'ont pas été plus heureux.

Dianisylpropane. — Je me suis alors adressé à la réaction classique de Friedel et Crafts, et j'ai fait agir le chlorure d'allyle $CH^2Cl.CH : CH^2$ sur l'anisol en présence du chlorure d'aluminium. Cette réaction a fourni, non pas l'estragol attendu[1], mais un produit d'addition de l'estragol et de l'anisol, un dianisylpropane, auxquels mes expériences d'oxydation (formation d'acide anisique) m'ont permis d'assigner la constitution :

$$H^3CO\langle\quad\rangle C^3H^6\langle\quad\rangle OCH^3$$

La formation de ce composé s'explique aisément en admettant trois phases dans la réaction :

1° Le chlorure d'allyle réagit sur l'anisol, avec production d'allylanisol (estragol)

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CH^2.CH : CH^2\end{cases}$$

et élimination d'acide chlorhydrique;

2° L'acide chlorhydrique, au lieu de se dégager, se fixe sur l'estragol formé en donnant un chloropropylanisol

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\C^3H^6Cl\end{cases};$$

3° Le chloropropylanisol réagit au fur et à mesure de sa production sur l'anisol en excès, pour donner le dianisylpropane, avec élimination d'acide chlorhydrique.

Anéthol. — En 1877, Perkin obtint l'anéthol en soumettant à la distillation sèche l'acide méthylparapropiocoumarique

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3(1)\\CH : C(CH^3).CO^2H(4)\end{cases},$$

avec départ d'acide carbonique. J'ai observé que la décomposition de cet acide, avec formation d'anéthol, s'effectue en partie au moment même où il prend naissance, quand on chauffe à reflux le mélaage d'aldéhyde anisique

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3(1)\\CHO(4)\end{cases},$$

d'anhydride propionique $(CH^3CH^2CO)^2O$ et de propionate de soude sec.

Cette méthode, très simple, a été généralisée. Elle m'a permis de préparer facilement quelques composés nouveaux, isomères ou homologues de l'anéthol.

[1] M. Tiffeneau en a réalisé tout dernièrement la synthèse par une méthode toute différente.

Orthoanéthol et métanéthol. — Ces deux nouveaux anéthols sont l'orthopropénylanisol

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3(1)\\CH:CH.CH^3(2)\end{cases}$$

et le métapropénylanisol

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3(1)\\CH:CH.CH^3(3)\end{cases}.$$

Je les ai obtenus en faisant agir à chaud l'anhydride propionique, en présence de proponiate de soude sec, soit sur l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque, soit sur l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque. Pendant toute la durée de l'opération, il se dégage de l'acide carbonique, provenant de l'acide non saturé qui a pris naissance, acide méthylorthopropiocoumarique ou acide méthylmétapropiocoumarique. Ce dernier était auparavant inconnu. Je l'ai isolé à l'état de pureté.

Homologues de l'anéthol. — En collaboration avec M. Chauvet, j'ai obtenu le parabuténylanisol

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3(1)\\CH:CH.CH^2.CH^3(4)\end{cases}$$

en chauffant à reflux un mélange d'aldéhyde anisique, d'anhydride butyrique et de butyrate de soude sec.

Nous avons préparé de même le paraisopenténylanisol

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3(1)\\CH:CH.CH(CH^3)^2(4)\end{cases}$$

en chauffant à reflux un mélange d'aldéhyde anisique, d'anhydride isovalérique et d'isovalérate de soude.

IV. — Synthèse directe de l'anisol et du phénéthol.

En vue de la synthèse de l'estragol, j'avais tenté, entre autres essais, de faire réagir l'alcool allylique sodé sur l'anisol parasulfonate de sodium. Cette expérience avait complètement échoué. Aucune réaction de cette nature n'avait d'ailleurs jamais été encore tentée.

Je réussis, par contre, à obtenir directement l'anisol $C^6H^5.OCH^3$ et le phénéthol $C^6H^5.OC^2H^5$, en distillant au bain d'huile un mélange équimoléculaire de benzène-sulfonate de sodium $C^6H^5.SO^3Na$ avec l'alcool sodé correspondant CH^3ONa ou C^2H^5ONa. L'anisol, par exemple, prend ainsi naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^5.So^3Na + NaOCH^3 = C^6H^5.OCH^3 + So^3Na^2.$$

Cette réaction, très simple, est appelée sans doute à rendre des services dans des cas spéciaux.

Ces recherches ont été exposées en détail dans un Mémoire d'ensemble publié aux *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, 1898.

Pour la synthèse directe de l'anisol et du phénéthol, voir *Journal de Pharmacie et de Chimie*, [8], t. VIII, p. 241.

V. — RECHERCHES SUR LA SPARTÉINE

(*En collaboration avec* M. Amand Valeur)

La spartéine est un alcaloïde liquide, lévogyre et volatil, qui fut extrait en 1851 par Stenhouse du genêt à balai (*Spartium Scoparium*), de la famille des Légumineuses. Elle se rencontre également chez une autre plante de la même famille, le lupin blanc (Willstœtter et Marx).

Malgré un nombre considérable de travaux, la constitution de la spartéine était restée tout à fait inconnue. Bien plus, sa fonction chimique et sa formule même n'étaient point fixées d'une manière absolument certaine. Nous avons donc repris en entier son étude. Dans une série de recherches activement poursuivies depuis 1902, nous avons été assez heureux, sinon pour établir d'une manière définitive la structure de cette base, du moins pour apporter à la solution de ce problème si complexe une contribution importante. Presque tous les résultats que nous avons obtenus ont été confirmés par divers savants étrangers.

I. — Formule et fonction chimique de la spartéine.

Stenhouse en 1851, puis Mills en 1863, ont attribué à la spartéine la formule $C^{15}H^{26}.N^{2}$; au contraire, Gebrardt proposait une formule en C^{16}. Par un grand nombre d'analyses et la détermination cryoscopique du poids moléculaire, nous avons confirmé la formule $C^{15}H^{26}N^{2}$.

La spartéine est une base forte, monoacide au tournesol et à la phtaléine, et biacide à l'hélianthine. Nous avons établi sa nature de *base bitertiaire*, non seulement par son inaptitude à fournir des dérivés benzoylés ou nitrosés, mais encore par une preuve directe, la formation d'un diiodométhylate [1].

[1] L'existence de la dioxyspartéine $O:NC^{15}H^{26}N:O$ fournit une autre preuve directe du même fait (Wackernagel et Wolffenstein).

Par déméthylation de la spartéine au moyen de l'acide iodhydrique à 200°, Ahrens aurait obtenu de l'iodure de méthyle et une base $C^{14}H^{24}N^2$, la *norspartéine*. Nous avons répété cette réaction sans retrouver les résultats d'Ahrens, et, d'accord en cela avec Herzig et Meyer, Wackernagel et Wölffenstein, nous avons conclu que, dans la spartéine, aucun des deux atomes d'azote n'est méthylé. Il en résulte que la norspartéine n'existe pas.

II. — Action des réducteurs sur la spartéine.

L'étude des produits de réduction d'un alcaloïde présente un certain intérêt. Elle permet, en effet, d'établir l'existence et le nombre des doubles liaisons.

Ahrens, en attaquant la spartéine par l'étain-acide chlorhydrique, avait obtenu une *dihydrospartéine* $C^{15}H^{28}N^2$, dont il avait établi le caractère de base secondaire par l'obtention d'un dérivé nitrosé.

Nous avons répété l'expérience d'Ahrens en nous plaçant dans les conditions les plus variées. Bien plus, au mélange étain-acide chlorhydrique, nous avons substitué d'autres réducteurs, tels que le sodium, agissant sur les alcools éthylique et amylique bouillants. La spartéine est sortie inaltérée de tous ces essais d'hydrogénation.

Nous avons donc établi les premiers ce fait important que *la spartéine est une base saturée*. On conçoit dès lors que cet alcaloïde ne décolore point le permanganate en solution acide, fait observé par Willstœtter et Fourneau.

III. — Action des iodures alcooliques sur la spartéine.

L'étude de cette action nous a fourni d'importants résultats. En traitant la spartéine par l'iodure de méthyle, soit à froid, soit à 100° en l'absence de tout solvant, Bamberger avait obtenu un *iodo-méthylate* $C^{15}H^{26}N^2.CH^3I$.

Nous avons étudié à nouveau cette réaction, et nous avons observé qu'il s'y forme, outre l'iodométhylate de Bamberger, un iodométhylate isomérique, différent du précédent par sa plus grande solubilité dans l'eau et son pouvoir rotatoire plus élevé. Nous avons désigné ces deux isomères sous les noms d'*iodométhylate* α ($\alpha_D = -22°,75$) et d'*iodométhylate* α' ($\alpha_D = -46°$).

Si l'on fait réagir l'iodure de méthyle sur la spartéine en solution méthylique, en opérant sous pression à 100°, on obtient encore le mélange des deux iodométhylates précités, mais cette fois à l'état d'iodhydrates $C^{15}H^{26}N^2.CH^3I.HI$.

On pouvait espérer obtenir exclusivement l'un ou l'autre de ces iodhydrates d'iodométhylates par l'action de l'iodure de méthyle sur le monoiodhydrate de spartéine. Il n'en est rien. En effet, si l'on effectue la réaction à 100-105° en tubes scellés, au sein de l'alcool méthylique absolu, il se forme uniquement du diiodhydrate de spartéine. Au contraire, opère-t-on à 135-140° en l'absence de tout solvant, l'union de l'iodure de méthyle et de l'iodhydrate de spartéine se produit; mais, au lieu du composé unique attendu, il se forme à la fois les iodhydrates des iodométhylates α et α'.

On peut, inversement, à partir de chacun de ces sels, revenir à l'iodhydrate de spar-

téine par une réaction simple et quantitative. Il suffit pour cela de les chauffer vers 240-245° ; la décomposition se produit suivant l'équation

$$C^{15}H^{26}N^{2}.CH^{3}I.HI = CH^{3}I + C^{15}H^{26}N^{2}.HI.$$

Les deux iodhydrates d'iodométhylates fournissent des produits identiques.

Nous verrons plus loin quel intérêt présentent ces faits relativement à la connaissance de la constitution de la spartéine.

Mills puis Bamberger ont étudié l'action de l'iodure d'éthyle sur la spartéine. Nous avons pu expliquer les résultats assez discordants obtenus par ces auteurs. L'iodure d'éthyle réagit lentement à froid, et plus rapidement au bain-marie, avec formation d'éthylène et d'iodhydrate de spartéine. Si l'on opère au sein de l'alcool absolu, soit à reflux, soit sous pression à 100°, il se forme en outre deux iodoéthylates isomériques α et α'. On retrouve donc, comme dans le cas de l'iodure de méthyle, deux isomères distincts.

IV. — Application de la méthode d'Hofmann a la spartéine.

On sait quels résultats importants cette méthode a fournis dans l'étude des alcaloïdes. Nous l'avons appliquée à la spartéine. La présence de deux atomes d'azote rendait le problème complexe. Cependant, la spartéine fixant très difficilement la deuxième molécule d'iodure de méthyle, nous espérions qu'au cours des réactions successives qui constituent la méthode d'Hofmann, l'iodure de méthyle se porterait d'une manière plus mnrquée sur le même atome d'azote où il se trouve initialement fixé dans l'iodométhylate de spartéine point de départ de la réaction. Cette prévision s'est trouvée réalisée.

Nous avons opéré sur l'iodométhylate α pur. Par l'action de l'oxyde d'argent humide, ce composé se transforme en *hydrate de méthylspartéinium* $C^{15}H^{26}N^{2}.CH^{3}OH$, que la chaleur décompose en eau et *méthylspartéine* $C^{15}H^{25}N^{2}(CH^{3})$. Celle-ci, traitée successivement par $CH^{3}I$ et AgOH, fournit l'*hydrate de diméthylspartéinium* $C^{15}H^{25}N^{2}(CH^{3})^{2}OH$, qui engendre par décomposition la *diméthylspartéine* $C^{15}H^{24}N^{2}(CH^{3})^{2}$. L'*hydrate de triméthylspartéinium* $C^{15}H^{24}N^{2}(CH^{3})^{3}OH$ issu de cette base se décompose par la chaleur, avec production d'eau, de triméthylamine, et d'une base ne renfermant plus qu'un seul atome d'azote, l'hémispnrtéilène $C^{15}H^{23}N$.

Toutes ces bases, méthylspartéine, diméthylspartéine et hémispartéilène sont tertiaires, non saturées, réduisant énergiquement le permanganate de potassium en liqueur acide.

L'obtention de ces bases et la formation de triméthylamine à la troisième méthylation seulement, établissent que, dans la spartéine, *les trois valences de l'un au moins des atomes d'azote sont engagées dans un noyau bicyclique.*

V. — Constitution de la spartéine.

I. — La spartéine $C^{15}H^{26}N^{2}$, base bitertiaire non méthylée à l'azote, fournit, comme nous l'avons établi, deux iodométhylates isomériques. Nous croyons avoir réussi à établir la nature de cette isomérie.

Dans l'hypothèse la plus simple, l'iodure de méthyle serait fixé, dans les deux iodométhylates, sur deux atomes d'azote distincts. Si l'on designe les deux atomes d'azote de la spartéine par les lettres A et B, l'isomérie se traduirait par les deux formules :

$$\overset{CH^3}{\underset{I}{\;}}\!\!>\underset{A.}{N} \equiv C^{15}H^{26} \equiv \underset{B.}{N} \quad \text{et} \quad \underset{A.}{N} \equiv C^{15}H^{26} \equiv \underset{B.}{N}\!<\!\overset{CH^3}{\underset{I}{\;}} .$$

Ce qui revient à dire que ces deux atomes d'azote ne sont pas équivalents.

Cette hypothèse est en désaccord avec les faits. En effet, elle n'explique pas :

1° La production d'un iodhydrate de spartéine unique par l'action de la chaleur sur l'un ou l'autre des deux iodhydrates d'iodométhylates.

2° La formation simultanée des deux iodhydrates d'iodométhylates α et α' dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate de spartéine.

Si l'on écarte, dans l'interprétation de ces réactions, l'hypothése, peu vraisemblable d'ailleurs, de transpositions moléculaires, il faut nécessairement conclure que, dans les deux iodométhylates de spartéine, l'iodure de méthyle est fixé sur le même atome d'azote. En un mot, *leur isomérie serait d'ordre stéréochimique*. On conçoit facilement, dés lors, la formation simultanée des deux iodhydrates d'iodométhylates α et α' par l'action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate de spartéine, et, inversement, la régénération de ce dernier dans la décomposition des deux iodhydrates d'iodométhylates par la chaleur.

II. — Ce n'est pas tout; la production d'un iodhydrate de spartéine unique par décomposition des iodhydrates d'iodométhylates α et α', de même que la formation de ces deux iodhydrates par l'action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate de spartéine, ne peuvent s'expliquer, à l'exclusion de toute transposition moléculaire, qu'en admettant l'équivalence des deux atomes d'azote de la spartéine. Nous avons donc été amenés à formuler cette conclusion que, *dans la spartéine, les deux atomes d'azote occupent des positions symétriques.*

III. — Si l'on tient compte de la formule de la spartéine $C^{15}H^{26}N^2$, de sa nature saturée, de sa réfraction moléculaire et de son inaptitude à donner des acides aromatiques à l'oxydation, on est amené à considérer que quatre noyaux saturés concourent à la formation de la molécule spartéinique.

Les résultats obtenus par nous dans la décomposition des hydrates de méthylspartéinium, diméthylspartéinium et trimétbylspartéinium permettent d'établir la nature de ces noyaux saturés. La production finale de triméthylamine et d'hémispartéilène $C^{15}H^{23}N$, base tertiaire non saturée, établit que l'un des atomes d'azote est engagé par ses trois valences dans un noyau bicyclique. Or, la spartéine, d'aprés Willstœtter et Marx, ne donne point la réaction des composés pyrrholiques avec le bois de sapin imbibé d'acide chlorhydrique. Il en résulte que ce noyau bicyclique est vraisemblablement de nature pipéridique, et peut être représenté de la manière suivante :

CH
CH^2 CH^2 CH^2
CH^2 CH^2 CH^2
N

Cette conclusion s'applique aussi au second atome d'azote, puisqu'ils occupent des positions symétriques.

La formule de la spartéine devient donc $C^7H^{12}N.CH^2.C^7H^{12}N$.

Il reste à déterminer comment le groupe CH^2 se raccorde aux deux noyaux bicycliques. La formation d'oxyspartéine $C^{15}H^{24}ON^2$, composé possédant toutes les propriétés des oxydes de glycols, tend à nous faire admettre que le rattachement s'opérerait en β par rapport à l'azote.

Dans cette hypothèse, la constitution de la spartéine serait représentée par le schéma suivant :

```
          CH                        CH
   CH²  / | \  CH — CH² — CH  / | \  CH²
      | CH² |                  | CH² |
      |  |  |                  |  |  |
   CH²| CH² | CH²          CH² | CH² | CH²
        \ | /                    \ | /
          N                        N
```

Cette formule de constitution n'est peut-être pas définitive; mais, outre qu'elle explique tous les faits actuellement connus, elle a déjà suscité des travaux à l'étranger. Nous-mêmes continuons nos recherches sur ce sujet.

Nos travaux sur la spartéine ont été publiés en détail au *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXIX (1903), p. 1135 et 1143; t. XXXIII (1905), p. 1235, 1238, 1245, 1253, 1262, 1265, 1267, 1275.

Voir aussi *J. Pharm. Ch.* [6], t. XVIII, p. 503 et 545, 1903.

VI. — TRAVAUX DE CHIMIE-PHYSIQUE

RÉFRACTION MOLÉCULAIRE ET DISPERSION MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS A FONCTION ACÉTYLÉNIQUE

On ne possédait, avant mes recherches, que fort peu de données relatives à la réfraction moléculaire des corps à liaison acétylénique $\equiv$.

Les seules expériences qui eussent été faites sur ce sujet sont dues à M. J.-W. Brühl, qui communiqua, en 1886, un premier travail sur l'œnanthylidène et le phénylacétylène, et, en 1891, un second travail sur l'alcool propiolique, son éther oxyde et son éther

acétique, et sur l'œnanthylidéne. Quelque intérêt que pût présenter cette question de Chimie-physique, il n'est pas douteux que la difficulté d'obtention des corps acétyléniques a seule empêché les expérimentateurs d'en poursuivre l'étude.

Ayant été conduit, au cours de mes recherches sur les composés acétyléniques, à préparer un grand nombre de ces corps, pour la plupart nouveaux, j'ai choisi ceux dont la pureté offrait toute garantie, et j'en ai fait l'étude réfractométrique.

Mes déterminations ont porté sur trente composés. A l'exception de cinq d'entre eux, qu'il a fallu étudier en solution, en raison de leur température de fusion relativement élevée, les mesures pour les autres corps, presque tous liquides à la température du laboratoire, ont été directes.

La réfraction moléculaire M, produit de la réfraction spécifique R par le poids moléculaire M, a été exprimée en faisant usage de la formule de Lorentz et Lorenz $RM = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d} \times M$, où n désigne l'indice de réfraction du corps, et d sa densité (par rapport à l'eau à 4°) déterminée à la même température que l'indice. Pour les corps liquides, cette expression donnait directement la réfraction.

Pour les corps en solution, on calculait la réfraction d'après la régle des mélanges de Biot et Arago. Si l'on représente par n et n', par d et d' les indices et les densités de la solution et du dissolvant, par P le poids de la dissolution contenant un poids P' de dissolvant, et par M le poids moléculaire du corps dissous, la réfraction moléculaire de ce dernier sera donnée par la formule

$$M = \frac{M}{P - P'}\left(P\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{1}{d} - P'\,\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2}\,\frac{1}{d'}\right).$$

Toutes les densités sont prises par rapport à l'eau à 4° et ramenées au vide.

En faisant la somme des réfractions atomiques et, le cas échéant, des réfractions de liaisons éthyléniques, d'après les modules de Conrady et Brühl, on obtenait une valeur C toujours inférieure à M. La différence $M - C$, sous réserve des observations que nous présentons plus loin, mesurait l'influence des liaisons acétyléniques.

J'ai, en général, mesuré les indices par rapport à la raie D du sodium ($\lambda = 588,9$) et par rapport aux trois raies principales du spectre de l'hydrogène : raies α ($\lambda = 656,3$), raie β ($\lambda = 486,1$) et raie γ ($\lambda = 434$).

Certaines raies étaient quelquefois peu ou point visibles; l'indice γ a été, dans quelques cas, calculé par extrapolation, au moyen des indices par rapport aux raies D et β mesurées directement.

La dispersion moléculaire avait pour expression $M_\gamma - M_\alpha$; et l'influence de la liaison acétylénique sur la dispersion moléculaire, sous réserve de la remarque faite plus loin, était donnée par la différence $(M_\gamma - C_\gamma) - (M_\alpha - C_\alpha)$.

D'une manière générale, les valeurs de $M - C$ pour une raie donnée, d'une part, et celles de $(M_\gamma - C_\gamma) - (M_\alpha - C_\alpha)$, de l'autre, ont été trouvées très différentes suivant la structure des composés étudiés. Sensiblement identiques pour des corps homologues, elles varient avec chaque type de structure. Elles sont minima dans l'œnanthylidéne $CH^3.(CH^2)^4.C \equiv CH$ et le caprylidéne $CH^3.(CH^2)^5.C \equiv CH$.

Remarquons que ces deux carbures acycliques sont les plus simples de tous les corps

que j'ai étudiés, puisqu'ils ne renferment dans leur molécule rien de spécial en dehors de la triple liaison ; l'action de cette dernière sur le rayon lumineux, contrairement à ce qui arrive dans les autres composés, y est donc libre de toute influence étrangère. Aussi adopterai-je, comme incrément de réfraction de la liaison acétylénique $I_{\equiv_x}$ pour chaque raie, d'une part, et comme incrément de dispersion $I_{\equiv_{Dsp}}$, de l'autre, les moyennes des deux valeurs obtenues avec l'œnanthylidène et le caprylidène.

J'ai trouvé :

$$I_{\equiv\alpha} = \frac{2{,}498 + 2{,}476}{2} = 2{,}487,$$

$$I_{\equiv D} = \frac{2{,}338 + 2{,}301}{2} = 2{,}319,$$

$$I_{\equiv\gamma} = \frac{2{,}683 + 2{,}628}{2} = 2{,}655,$$

$$I_{\equiv Dsp} = 0{,}168.$$

Cela posé, il est clair que tous nos autres corps présentent des réfractions et des dispersions anormales. L'excès, pour chaque raie, de la valeur $M - C$ sur l'incrément de réfraction ainsi défini, représente l'*exaltation* de la réfraction moléculaire, que je désignerai par E_M. De même, l'excès de la valeur $(M_\gamma - C_\gamma) - (M_\alpha - C_\alpha)$ sur l'incrément de dispersion mesure l'exaltation de la dispersion moléculaire, que je désignerai par E_{Dsp}.

Qu'il s'agisse, d'ailleurs, de la réfraction ou de la dispersion, on ne saurait attribuer les exaltations à la seule présence de la liaison acétylénique ; et l'on doit admettre que tous les groupements négatifs contribuent, dans une certaine mesure, à exagérer les réfractions ou dispersions moléculaires.

J'ai étudié 5 hydrocarbures (dont 1 possédant deux fois la liaison acétylénique), 5 alcools, 1 aldéhyde, 4 acétals (dont 1 deux fois acétal), 4 acides, 6 éthers-sels, 3 nitriles, et 2 amides. Tous ont été auparavant purifiés avec le plus grand soin par rectification ou par cristallisation.

Je présenterai, sous la forme de tableau synoptique, les exaltations de réfraction de divers corps par rapport aux raies α, D et γ, ainsi que les exaltations de dispersion.

		E_{M_α}.	E_{M_D}.	E_{M_γ}.	E_{Dsp}.
Œnanthylidène $CH^3.(CH^2)^4.C\equiv CH$	Réfraction et dispersion adoptées comme normales	0	0	0	0
Caprylidène $CH^3.(CH^2)^5.C\equiv CH$		0	0	0	0
Phénylacétylène $C^6H^5.C\equiv CH$		0,933	1,046	2,867	1,934
Butylène-phénylacétylène $C^6H^5.C\equiv C.C(CH^3):CH.CH^3$		4,118	4,269	6,242	2,124
Diphényldiacétylène $C^6H^5.C\equiv C.C\equiv C.C^6H^5$ (solution benzénique)		10,004	12,856	»	»
Chloral-œnanthylidène $CH^3.(CH^2)^4.C\equiv C.CHOH.CCl^3$		0,033	0,021	—0,082	—0,115
Chloral-phénylacétylène $C^6H^5.C\equiv C.CHOH.CCl^3$		2,909	3,003	4,181	1,272
Acétaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5.C\equiv C.CHOH.CH^3$		1,839	1,946	3,234	1,395
Propionaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5.C\equiv C.CHOH.C^2H^5$		2,099	2,197	3,541	1,442
Benzaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5.C\equiv C.CHOH.C^6H^5$		»	2,193	»	»
Aldéhyde phénylpropiolique $C^6H^5.C\equiv C.CHO$		3,273	3,535	5,245	1,972
Acétal amylpropiolique $CH^3.(CH^2)^4.C\equiv C.CH(OC^2H^5)^2$		0,448	0,334	0,532	0,084
» hexylpropiolique $CH^3.(CH^2)^5.C\equiv C.CH(OC^2H^5)^2$		0,396	0,321	0,486	0,090
» phénylpropiolique $C^6H^5.C\equiv C.CH(OC^2H^5)^2$		2,420	2,476	3,704	1,284

	E_{M_α}.	E_{M_D}.	E_{M_γ}.	E_{Dsp}.
	—	—	—	—
Diacétal $(OC^2H^5)^2CH.C{\equiv}C.CH(OC^2H^5)^2$	0,457	0,486	0,784	0,327
Acide amylpropiolique $CH^3.(CH^2)^4.C{\equiv}C.CO^2H$	1,382	1,350	1,554	0,172
» hexylpropiolique $CH^3.(CH^2)^5.C{\equiv}C.CO^2H$	1,327	1,281	1,614	0,287
» phénylpropiolique $C^6H^5.C{\equiv}C.CO^2H$ (solut. dans phénylpropiol. d'éthyle)	2,837	2,973	»	»
» orthonitrophénylpropiolique (solution alcoolique)	»	3,863	»	»
Amylpropiolate de méthyle $CH^3.(CH^2)^4.C{\equiv}C.CO^2CH^3$	0,941	0,897	1,163	0,
» d'éthyle $CH^3.(CH^2)^4.C{\equiv}C.CO^2C^2H^5$	1,119	1,051	1,389	0,270
Hexylpropiolate de méthyle $CH^3.(CH^2)^5.C{\equiv}C.CO^2CH^3$	1,024	0,925	1,247	0,223
» d'éthyle $CH^3.(CH^2)^5.C{\equiv}C.CO^2C^2H^5$	1,050	0,943	1,255	0,204
Phénylpropiolate de méthyle $C^6H^5.C{\equiv}C.CO^2CH^3$	3,130	3,249	5,035	1,905
» d'éthyle $C^6H^5.C{\equiv}C.CO^2C^2H^5$	3,108	3,249	5,054	1,946
Nitrile amylpropiolique $CH^3.(CH^2)^4.C{\equiv}C.C{\equiv}N$	1,687	1,666	1,969	0,282
» hexylpropiolique $CH^3.(CH^2)^5.C{\equiv}C.C{\equiv}N$	1,710	1,690	1,969	0,259
» phénylpropiolique $C^6H^5.C{\equiv}C.C{\equiv}N$	3,953	4,125	5,625	1,672
Amide hexylpropiolique $CH^3.(CH^2)^5.C{\equiv}C.CONH^2$ (solut. acétonique)	1,177	1,623	»	»
» phénylpropiolique $C^6H^5.C{\equiv}C.CONH^2$ (solution acétonique)	3,799	4,249	»	»

Conclusions.

L'inspection des chiffres du Tableau qui précède permet immédiatement de formuler quelques observations intéressantes :

1° L'exaltation de la réfraction moléculaire croît à mesure que les radicaux entrant dans les molécules sont plus électronégatifs.

2° Le phénylacétylène et tous ses dérivés présentent, par rapport aux diverses raies, des exaltations de la réfraction moléculaire notablement supérieures à celle des composés correspondants de la série grasse.

3° La contiguïté immédiate des groupement négatifs à la liaison acétylénique paraît être la condition de leur influence sur l'exaltation de la réfraction moléculaire.

4° Le voisinage immédiat de deux liaisons acétyléniques exalte la réfraction moléculaire beaucoup plus que le voisinage des groupements les plus électronégatifs : l'énorme exaltation du diphényldiacétyléne, qui est égale à 12,856 pour la raie D, ne laisse à ce sujet aucun doute.

Le cas du butyléne-phénylacétylène ($E_{M_D} = 4,269$) montre également que le voisinage d'une liaison éthylénique et d'une liaison acétylénique exalte considérablement la réfraction moléculaire.

5° Les exaltations de la dispersion moléculaire, relativement peu élevées pour les corps acycliques, sont au contraire trés marquées chez les composés aromatiques, où elles arrivent à dépasser deux unités (cas du butyléne-phénylacétylène).

On a déjà mis en évidence, dans quelques séries de composés organiques, des exaltations de la réfraction et de la dispersion moléculaires. Citons, notamment, à cet égard, les recherches de MM. Brühl, Haller, Muller et Bauer. Mais je ne pense pas qu'on ait jamais signalé des exaltations aussi fortes que celles que j'ai rencontrées chez quelques composés acétyléniques.

Quoi qu'il en soit, s'il est vrai que la réfraction et la dispersion moléculaires sont, en général, des propriétés additives, il ressort de mes expériences que, dans la série

acétylénique, la loi d'addition sera, le plus souvent, très éloignée de la réalité expérimentale.

Ces recherches ont été exposées en détail dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 8e série, tome VII, avril 1906.

VII. — TRAVAUX D'HYDROLOGIE

(RECHERCHES SUR LES GAZ DES EAUX MINÉRALES)

Jusqu'à ces dernières années, on n'avait guère signalé comme corps gazeux, dans les eaux minérales, que l'azote, l'oxygène, l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, et quelques gaz combustibles. Depuis la brillante découverte de l'argon dans l'air atmosphérique par lord Rayleigh et sir William Ramsay, en 1894, suivie bientôt de celle de l'hélium dane la clévéite par Ramsay, puis du néon, du crypton et du xénon dans l'atmosphère par le même auteur, l'attention des physiciens et des chimistes a été spécialement appelée sur les diverses sources gazeuses qu'on rencontre dans la nature, en vue de la recherche spéciale de ces « gaz rares ». Parmi les expérimentateurs qui se sont, en dehors de moi, occupés de la question, je mentionnerai : MM. Bouchard et Troost, Bouchard et Desgrez, Dewar, Nasini et Anderlini, Moissan, Armand Gautier.

Mon premier travail sur ce sujet remonte à l'année 1895. Je montrai alors que le gaz de Maizières (Côte-d'Or) renferme une forte proportion d'argon et d'hélium. En 1902, j'étudiai cinq sources de la région pyrénéenne, sur lesquelles je fis pour la première fois des déterminations quantitatives.

L'intérêt de ces recherches s'est tout à coup considérablement accru. En mai 1904, le regretté Pierre Curie et M. Laborde annonçaient à l'Académie des Sciences avoir caractérisé l'émanation du radium dans les mélanges gazeux qui se dégagent de l'eau de diverses sources thermalee. Ce travail, étant donnée l'action puissante du radium sur l'organisme, montrait combien variés peuvent être les facteurs de l'action d'une eau minérale sur l'économie.

On a signalé, depuis lors, un grand nombre d'autres sources *radioactives*. A la vérité, les récentes et délicates expériences de MM. Elster et Geitel et de quelques autres physiciens ont prouvé que des traces de radium et aussi d'actinium existent partout dans la substance de la terre, et que les émanations de ces deux corps radioactifs sont universel-

lement répandues dans l'atmosphère et le sol. En sorte que les diverses sources minérales sont toutes plus ou moins radioactives.

L'étude chimique des gaz des eaux minérales devait être la suite naturelle de leur examen physique. Elle tirait, d'ailleurs, un grand surcroît d'intérêt de la circonstance suivante, éminemment suggestive :

D'après les expériences de MM. Ramsay et Soddy, l'émanation du radium, que M. Rutherford avait considérée de bonne heure comme un véritable gaz matériel, se détruit spontanément et lentement en donnant de l'hélium. M. Debierne a établi, en outre, que l'actinium produit également de l'hélium.

Il ne m'appartient pas de discuter ces faits, ni d'en proposer une interprétation quelconque. Je me borne à constater — et ceci n'est point une hypothèse, mais un résultat expérimental — que le radium et l'actinium engendrent spontanément de l'hélium.

S'il en est ainsi, l'hélium doit être, en quelque sorte, le compagnon du radium et de l'actinium dans la nature, et on doit le trouver partout où se rencontreront ces deux corps ou leurs émanations.

Ce sont ces considérations, et aussi le désir d'apporter de nouvelles données positives au problème si complexe de la thérapeutique thermale, qui m'ont engagé à reprendre activement l'étude du gaz des eaux minérales.

J'ai examiné, dans quarante-trois sources appartenant à diverses régions de la France et de l'étranger, les gaz qui s'échappent spontanément au griffon.

I. — Détermination globale des gaz rares. Présence générale de l'argon et de l'hélium.

Dans une première série d'expériences, j'ai dosé en bloc les gaz courants par les méthodes classiques, et les gaz rares en traitant au rouge le gaz naturel, préalablement décarbonaté et sec, dans un appareil spécial que j'ai imaginé, par le mélange Maquenne (chaux-magnésium). J'introduisais ensuite le mélange global des gaz rares dans un tube de Plucker à électrodes d'aluminium, sous une pression de 4 millimètres; j'y faisais passer la décharge électrique, et j'observais au spectroscope la composition de la lumière ainsi produite. Dans plusieurs cas, l'examen spectroscopique direct a été complété par l'étude photographique du spectre dans la région du violet et de l'ultra-violet.

J'ai reconnu ainsi la présence de l'argon dans chacune des quarante-trois sources examinées, et celle de l'hélium dans trente-neuf sources. En général, la raie principale de l'hélium ($\lambda = 587{,}6$) était au moins aussi intense que les raies les plus fortes de l'argon. Quant aux quatre sources où je n'ai pu réussir, par l'examen spectroscopique du mélange des gaz rares, à mettre l'hélium en évidence, ce résultat négatif tient à ce que, l'hélium s'y trouvant en trop faible quantité, son spectre est masqué par celui de l'argon. On verra plus loin, en effet, que, en soumettant au fractionnement les gaz rares de deux de ces quatre sources, j'ai pu y caractériser l'hélium.

Je crois donc pouvoir dire que, non seulement l'argon, mais aussi l'hélium, existe dans tous les gaz issus du sein de la terre. C'est là une vérification importante de notre conception initiale. Le radium et l'actinium sont producteurs d'hélium, et des traces de ces deux corps ou de leurs émanations existent partout dans la substance de la terre;

tous les gaz qui s'en échappent doivent donc renfermer de l'hélium. Mes expériences vérifient ces prévisions d'une manière absolue.

Pour ce qui concerne les proportions globales des gaz rares, on trouvera plus loin le tableau général des résultats de mes expériences.

II. — Fractionnement des gaz rares.

1. — Présence du néon.

Il importait maintenant de rechercher dans les sources thermales les autres gaz rares (néon, crypton, xénon), et d'arriver à déterminer les proportions de chaque gaz dans le mélange global.

L'examen spectroscopique du mélange globaldes gaz rares ne m'a permis de reconnaître le néon dans aucune source. Je me suis proposé, en collaboration avec M. Biquard, de rechercher ce gaz par voie de fractionnement.

Nous avons utilisé avec un plein succès une méthode dont le principe a été indiqué par sir James Dewar. Elle repose sur la grande inégalité du pouvoir absorbant du charbon de bois pour les différents gaz, suivant leur nature propre et suivant la température. Par l'emploi du charbon de bois à la température de l'air liquide (— 186°), M. Dewar a pu, les autres gaz étant complètement absorbés, mettre directement en évidence le néon et l'hélium dans l'air atmosphérique, dans les gaz de la source de Bath, et parmi les gaz du pétrole.

Sir William Ramsay a montré dernièrement qu'il suffisait de refroidir le charbon à — 100°, température de congélation de l'éther, pour qu'il absorbe les gaz de l'air, à l'exclusion du néon et de l'hélium, et que le charbon, à la température de l'air liquide, réalisait pratiquement la séparation quantitative du néon, qui demeure occlus, d'avec l'hélium.

Comme dans les expériences précédentes, ce sont les mélanges gazeux se dégageant spontanément au griffon des eaux minérales et bien exempts d'air que nous avons étudiés.

En général, nous avons soumis à l'action du charbon refroidi, pour chaque source, et le gaz naturel brut, tel qu'il émerge du griffon, et le mélange global des gaz rares préalablement séparé des autres gaz.

Nos expériences ont été faites le plus souvent à la température de l'air liquide. Dans ces conditions, les gaz non absorbés donnaient généralement un spectre où l'on apercevait nettement les principales raies du néon à côté de celles de l'hélium. Les raies rouges du néon 638,3 et 614,3/ étaient, en général, particulièrement brillantes. La raie jaune 585,3, qui, dnns le spectre du néon pur, est toujours de beaucoup la plus intense, se montrait ici, par contre, relativement faible, étant sans doute éclipsée par la raie principale de l'hélium, qui en est très voisine ($\lambda = 587,6$), et dont l'intensité était presque toujours incomparablement plus forte.

Il arrivait parfois que le spectre du néon était très faible. Nous opérions alors, comme M. Ramsay, à — 100°, et nous constations toujours une augmentation très marquée dans l'intensité des raies.

Nous avons recherché le néon dans 22 des 43 sources thermales de notre tableau général (voir plus loin) ; dans toutes, nous avons pu mettre cet élément en évidence.

J'ajouterai que, en absorbant l'argon par le charbon, dans deux des quatre sources où je n'avais pu, par l'examen spectroscopique du mélange global des gaz rares, reconnaître l'hélium, nous avons obtenu un résidu à la vérité très faible, mais qui nous a présenté, de la manière la plus nette, les principales raies de l'hélium, en même temps que celles du néon.

On peut conclure de là que, non seulement l'argon, mais aussi l'hélium et le néon existent dans toutes les sources ou mélanges gazeux issus du sein de la terre.

2. — Proportions d'hélium. Recherche du crypton.

Je me suis proposé, en collaboration avec M. Biquard, de déterminer les proportions respectives de chacun des gaz rares dans les mélanges. Nous avons encore utilisé, à cet effet, la remarquable méthode de fractionnement de sir James Dewar. C'est, en général, le mélange global des gaz rares, bien exempt des gaz ordinaires, que nous traitions par le charbon refroidi.

Nos expériences ont été faites à la température de l'air liquide (— 186°). D'un côté, l'hélium et une partie du néon restaient libres; on les extrayait à la trompe et on en mesurait le volume. D'autre part, le reste du néon et les autres gaz rares demeuraient fixés sur le charbon; les gaz non absorbés ayant été évacués, on laissait le charbon reprendre la température ambiante, ce qui libérait le gaz qu'il avait absorbé; celui-ci était extrait et mesuré à son tour.

Dans quelques cas, nous avons opéré sur le mélange gazeux brut, tel qu'il émerge du griffon. On traitait alors un plus grand volume de gaz que précédemment.

En soumettant à l'action du charbon refroidi à — 100°, selon les indications de sir William Ramsay, nos mélanges d'hélium et de néon, nous n'avons pu réussir à isoler des volumes mesurables de néon. Nous n'avons pas été plus heureux en traitant les mêmes mélanges par le charbon à la température de l'air liquide bouillant sous pression réduite (40^{mm}-60^{mm}). Il faut en conclure que la proportion de néon était beaucoup trop faible pour permettre une séparation. Sa présence étant constatée, nous le considérerons comme quantitativement négligeable devant l'argon et l'hélium.

Dans quelques cas, les teneurs en hélium se trouvaient elles-mêmes minimes. A part quelques exceptions, elles suffisaient cependant à déterminer une pression mesurable dans l'appareil ; on en déduisait alors le volume de gaz par le calcul.

Nous devons dire, enfin, qu'en étudiant les gaz rares absorbés par le charbon à — 100°, nous avons remarqué, dans quelques sources, et notamment à Maizières, que la fraction qu'abandonne le charbon entre + 10° et + 250°, examinée au spectroscope, montrait, faible mais nette, la raie jaune ($\lambda = 587,1$) du crypton, à côté des lignes principales de l'argon.

III. — Composition centésimale des mélanges gazeux.

Je présenterai maintenant, dans un tableau général, la composition des mélanges gazeux s'échappant spontanément au griffon des 43 sources thermales dont j'ai fait

l'étude, seul ou en collaboration avec M. Biquard. Je rappellerai que toutes les sources renferment de l'argon, de l'hélium et du néon, la proportion de ce dernier étant toujours trop faible pour qu'il puisse être dosé. A la dernière colonne sont inscrites les proportions d'hélium ; par différence avec les proportions globales de gaz rares, on en déduira celles d'argon. Les résultats sont rapportés à 100 volumes de gaz brut, tel qu'il sort du griffon :

SOURCES	CO^2	OXYGÈNE	AZOTE	OXYGÈNE et azote	GAZ RARES (en bloc)	HÉLIUM
Badgastein (Autriche)	traces	1,40	97,25		1,35	0,169
Spa, source du Tonnelet (Belgique)	84,25	0,175	15,296		0,279	0,064
Plombières (Vosges) source Vauquelin	0,20	traces	97,73		2,03	0,258
— n° 3	traces	3,70	94,50		1,78	0,292
— Crucifix	id.	3,30	95,14		1,56	0,201
— n° 5	1,58	1,47	95,32		1,65	0,104
— Capucins	1	8,90	88,65		1,45	0,036
Bains-les-Bains (Vosges)	traces	4,69	94,07		1,24	0,198
Luxeuil Hte-Saône source des Dames	0,83	traces	97,06		2,09	0,87
— Grand-Bain	1,6	id.	96,25		2,11	0,77
Maizières (Côte-d'Or)	0,3	0,86	92,45		6,39	5,34
Bourbon-Lancy (Saône-et-Loire) source Reine	traces	0,9	96,1		2,9	1,75
— du Lymbe	2,8	2,2	91,96		3,04	1,84
Aix-les-Bains (Savoie)	4,38	9,4	85,03		1,19	0,037
Salins-Moutiers (Savoie)	36,70	traces	62,54		0,77	0,21
Saint-Honoré (Nièvre)	néant	id.	97,92		2,08	0,91
Pougues (Nièvre)	98,6			1,385	0,015	0,002
Néris (Allier)	11,8	id.	86,02		2,16	1,06
Vichy (Allier) source Célestins	98,85			1,135	0,015	non dosé
— Grande-Grille	85,70			14,192	0,108	id.
— Hôpital	88,30			11,61	0,09	0,0012
— Chomel	86,15			13,726	0,124	0,0013
— Lucas	98,9			1,0874	0,0126	non dosé
— Boussange	96,18			3,777	0,0428	0,0038
Royat (Puy-de-Dôme)	99,5			0,4945	0,0052	non dosé
Mont-Dore (Puy-de-Dôme)	99,39			0,604	0,0061	id.
Châtel-Guyon (Puy-de-Dôme)	97,4			2,576	0,024	0,00063
Lamalou (Hérault)	99,5			0,495	0,005	non dosé
Dax (Landes) source Nehe	1,3	1	96,26		1,44	0,0345
— Trou des Pauvres	1,9	0,7	96,2		1,2	0,005
Ax, source Viguerie (Ariège)	néant	néant	98,45		1,55	0,097
Bagnères-de-Bigorre, source Salies (Hautes-Pyrénées)	3,14	traces	95,25		1,60	0,04
Cauterets (Htes-Pyrénées) source César	néant	néant	98,44		1,56	0,237
— Mauhourat	id.	id.	98,47		1,53	0,04
— du Bois	id.	id.	98,48		1,52	0,102
— Raillère	id.	id.	98,79		1,21	0,108
— des Œufs	0,60	traces	97,76		1,64	0,059
Eaux-Bonnes (Basses-Pyrénées)	néant	néant	98,20		1,80	0,613
Eaux-Chaudes (Basses-Pyrénées)	id.	id.	98,57		1,43	0,140
Cambo (Basses-Pyrénées)		0,76	98,49		0,75	non dosé
Ogeu, source Peyré (B.-Pyrénées)	traces	11	87,92		1,08	id.
Panticosa, s. St-Augustin (Aragon)	0,2	1,6	97		1,2	id.
Caldellas (Portugal)		2,44	96,40		1,16	0,017

On voit que la proportion globale des gaz rares suit assez régulièrement la teneur en azote ; elle est inverse, au contraire, de celle de l'acide carbonique, l'un ou l'autre de ces deux gaz étant tour à tour prédominant.

La source d'Eaux-Bonnes, par exemple, pour une teneur en azote de 98,20 %, ren-

ferme, en volumes, 1,80 de gaz rares, tandis que la source du Mont-Dore, pour une proportion de gaz carbonique de 99,39, contient 0,0061 de gaz rares. En général, la proportion des gaz rares est voisine de 1 à 1,5 °/o de celle de l'azote. Quelques sources dépassent notablement cette proportion : à Bourbon-Lancy, par exemple, nous trouvons 2,9 et 3,04 °/o ; et, à Maizières, la proportion des gaz rares atteint le chiffre exceptionnellement élevé de 6,39 °/o.

En ce qui concerne les proportions d'hélium, elles sont très variables et par rapport au gaz naturel et par rapport au mélange des gaz rares. Quelques-unes sont particulièrement élevées. Pour 100 centimètres cubes de gaz naturel brut, nous trouvons, par exemple, 0,613 d'hélium à Eaux-Bonnes, 0,91 à Saint-Honoré, 1,06 à Néris; à Maizières, la proportion d'hélium atteint le chiffre tout à fait exceptionnel de 5,34 °/o. Des quantités relativement considérables de ce « gaz rare » sont ainsi continuellement déversées dans l'atmosphère.

Si l'on calculait, d'après les données que l'on possède sur la vitesse de destruction du radium et de son émanation, la quantité de radium à laquelle correspond l'hélium de certaines sources dans les profondeurs de la terre, on trouverait un chiffre énorme. Je suppose, d'ailleurs, que d'autres matières radioactives, plus ou moins répandues au sein de la terre, doivent subir des transformations du même ordre que le radium et l'actinium, avec production finale d'hélium ou autres corps de la même famille, et telle serait, dans cette hypothèse, l'origine des divers gaz rares.

Quoi qu'il en soit, indépendamment de la médecine thermale, les expériences qui précèdent fourniront sans doute d'utiles documents aux théories géologiques et hydrologiques de l'avenir.

Ces recherches ont été résumées dans une série de Notes parues aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXXI, p. 819 ; t. CXXXV, p. 1335 ; t. CXXXIX, p. 852 ; t. CXLII, p. 44 et 1155; t. CXLIII, p. 180 et 795.

Voir, en outre, *Annales de la Société d'hydrologie médicale*, 1903 ; *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 16 octobre 1906.

VIII. — RECHERCHES SUR DES SUJETS DIVERS

Je comprends sous ce titre quelques travaux spéciaux ne présentant aucun lien entre eux.

Action du chlorure de thionyle sur quelques composés minéraux et organiques.

J'ai observé que, quand on le traite par le chlorure de thionyle $SOCl^2$, l'acide sulfurique SO^4H^2, pour ne parler que de ce composé minéral, se convertit en pyrodichlorhydrine $S^2O^5Cl^2$, avec formation de petites quantités de monochlorhydrine SO^3HCl et dégagement régulier de gaz SO^2 et HCl.

Parmi les corps organiques, je mentionnerai la classe des aldoxines $R-CH=NOH$, qui fournissent des nitriles $R-CN$, et l'urée $CO(NH^2)^2$, qui se transforme en cyanamide CN^2H^2. Dans ces réactions, le chlorure de thionyle agit comme déshydratant, et il y a mise en liberté des deux gaz HCl et SO^2.

(*Bull. Soc. chim.* [3], t. XI, p. 767, 1066 et 1067 ; 1894.)

Action de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogéne, et sur la mousse de platine. (En collaboration avec M. Moissan.)

Nous avons trouvé que le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène, ainsi que la mousse de platine, mis en présence d'un excès d'acétylène à froid, décomposent ce gaz avec incandescence, en produisant du charbon, de l'hydrogène, et divers hydrocarbures (*C. R.*, t. CXXII, 1896).

Ces expériences nous avaient vivement frappés. Occupés à d'autres recherches, nous fûmes obligés, à notre regret, de les interrompre. Elles furent reprises quelque temps après par MM. Sabatier et Senderens, qui, par une longue série de recherches méthodiquement poursuivies pendant plusieurs années, ont édifié la féconde méthode d'hydrogénation par catalyse qui porte leur nom.

Sur le camphre monobromé.

Dans l'espoir d'obtenir par déshydratation un carbure bromé dont la constitution devait éclairer celle du camphre, j'ai soumis le camphre monobromé $C^{10}H^{15}BrO$ à l'action de l'anhydride phosphorique à chaud. Vers 200°, une réaction énergique se déclare, il

se dégage en abondance des gaz, et un liquide fumant fortement à l'air passe à la distillation, qui renferme 40 °/₀ environ de son poids de tribromure de phosphore. Il a été impossible d'isoler du mélange aucun autre composé défini ; mais la formation de tribromure de phosphore dans ces conditions n'en reste pas moins un fait singulier.

(*Bull. Soc. chim.* [3], t. XVII, p. 552 ; 1897.)

Nouvelles réactions des composés organo-magnésiens.

Peu après la découverte des composés organo-halogéno-magnésiens par M. Grignard, supposant que l'acétylène ne devait pas être nécessairement lié à du carbone pour que l'attaque des substances oxygénées par ces précieux agents fût possible, j'ai étudié leur action sur les composés oxygénés de l'azote. En traitant par l'iodure d'éthylmagnésium le nitrite d'amyle et le nitroéthane, j'ai, dans les deux cas, observé une vive réaction, et obtenu de la diéthylhydroxylamine. Les éthers sulfoniques et le sulfate d'éthyle réagissent aussi avec une grande énergie sur les composés organo-halogéno-magnésiens, avec formation de divers produits sulfurés.

Ce travail a été le point de départ d'une série de recherches analogues, qui ont été poursuivies par divers savants.

(*C. R.*, t. CXXXII, p. 837 ; 1900.)

II

OUVRAGES, CONFÉRENCES ET ARTICLES SCIENTIFIQUES DIVERS

1892. — I. **Les Azols** (Conférence faite au laboratoire de M. FRIEDEL; Carré, éditeur).

1894. — II. **Constitution de l'atropine et de la cocaïne** (Conférence faite au laboratoire de M. FRIEDEL; Carré, éditeur).
Composés pyridiques et hydropyridiques (Thèse d'agrégation; Carré, éditeur).

1899. — III. **Constantes physiques utilisées pour la détermination des poids moléculaires** (Thèse d'agrégation; Carré et Naud, éditeurs).

1902. — IV. **Notions fondamentales de Chimie organique** (287 pages; Gauthier-Villars, éditeur.)

1904. — V. **Les récents travaux sur les composés acétyléniques** (Conférence faite au laboratoire de M. HALLER; Gauthier-Villars, éditeur).

1906. — VI. **Notions fondamentales de Chimie organique** (2e édition, revue et augmentée, 320 pages; Gauthier-Villars, éditeur).
VII. **Rapport au ministre du Commerce et de l'Industrie sur les industries chimiques et pharmaceutiques à l'Exposition universelle et internationale de Liége, 1905** (173 pages in-4°; Vermot, éditeur).
VIII. **Dictionnaire de Chimie de Ad. Wurtz.** — J'ai rédigé, pour le 2e supplément de cet ouvrage, 33 articles, notamment les suivants : Esculétine, Ethane, Ethénylamidoxime, Acide éthénylylycolique, Ethylamines, Ethylapocinchéne, Ethyle (dérivés métalliques), Ethyléne, Ethyléne-diamine, Bases éthyléniques, Eugénol, etc.).
IX. **Journal de Pharmacie et de Chimie.** — Depuis 1894, j'ai publié dans ce Journal, sous forme de *Revues*, une série d'articles généraux sur des sujets variés, du domaine de la Chimie minérale et organique, de la Chimie-phy-

sique et de la Chimie industrielle. Je citerai, entre autres, les articles suivants : Ionone et violette artificielle, Hydroxylamine et principaux dérivés, Diazométhane, Ebullioscopie, Pression osmotique, la Soie artificielle, les récents Travaux sur les alcaloïdes du tabac et du jaborandi, etc.

Dans le même Journal ont paru quelques rapports que j'ai rédigés comme membre ou secrétaire annuel de la Société de Pharmacie.

J'y ai analysé, en outre, divers travaux de Chimie pure ou appliquée publiés par quelques journaux allemands, et j'y ai fait un compte rendu bibliographique d'une série d'ouvrages scientifiques.

X. **Revue Scientifique.** — Compte rendu du VI[e] Congrès international de Chimie appliquée, Rome 1906.

III

GRADES, FONCTIONS, TITRES DIVERS

I

GRADES UNIVERSITAIRES

Licencié ès sciences physiques (juillet 1888).
Pharmacien de 1re classe (juillet 1891).
Docteur ès sciences physiques (juin 1893).
Agrégé de Chimie et Toxicologie à l'Ecole supérieure de Pharmacie (1899).

II

FONCTIONS

DANS L'UNIVERSITÉ ET HORS DE L'UNIVERSITÉ

Interne en Pharmacie des hôpitaux de Paris (de 1886 à 1891).
Pharmacien en chef des Asiles de la Seine (Concours, 1er juillet 1891).
Sous-chef des travaux chimiques à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris (1894-1899).
Chargé de conférences préparatoires au Cours de Chimie organique à l'Ecole supérieure de Pharmacie, depuis le 1er novembre 1899.
Membre et secrétaire-rapporteur du Jury international de la classe 87 (Arts chimiques et Pharmacie) à l'Exposition internationale de Liége (1905).

III

SOCIÉTÉS SAVANTES ET CONGRÈS SCIENTIFIQUES

Membre de la Société chimique de Paris (1890).
Membre du Conseil et vice-secrétaire de la Société chimique de Paris (depuis 1897).
Membre de la Société de Pharmacie de Paris (1895).
Secrétaire du Congrès international de Chimie pure (Paris, 1900).
Secrétaire annuel de la Société de Pharmacie de Paris (1901).
Délégué de la Société chimique de Paris au Ve Congrès international de Chimie appliquée (Berlin, 1903).
Membre de la Société philomatique de Paris (1904).
Membre correspondant de la Société royale de Pharmacie de Bruxelles (1906).
Membre d'honneur de la Société d'Hydrologie médicale de Paris (1906).
Délégué de l'Université de Paris au VIe Congrès international de Chimie appliquée (Rome, 1906).

IV

TITRES DIVERS ET DISTINCTIONS HONORIFIQUES

Lauréat de l'Ecole supérieure de Pharmacie (1er prix de l'Ecole, médaille d'argent, 1886; 1er prix de l'Ecole, médaille d'or, 1887; prix Laillet, 1887).
Lauréat des hôpitaux de Paris (médaille d'argent, 1887; médaille d'or, 1889).
Médaille d'or à l'Exposition internationale de Saint-Louis (1904).
Hors concours à l'Exposition internationale de Liége, 1905.
Lauréat de l'Académie des sciences (Chimie organique, prix Jecker, 5.000 francs, 1901).
Lauréat de l'Académie de médecine, prix Capuron (Eaux minérales, 1906).
Officier d'Académie (1901).
Officier de l'Instruction publique (1906).